

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277746

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl. C09K 11/08
C09K 11/59
C09K 11/66
C09K 11/67
H01L 33/00

(21)Application number : 2002-080879

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.03.2002

(72)Inventor : TAMAOKI HIROTO
KAMESHIMA MASATOSHI

(54) NITRIDE PHOSPHOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a white-emitting phosphor excellent in light-emitting characteristics, and to provide a phosphor exhibiting light-emitting characteristics featured in high luminance in a extremely high yield.

SOLUTION: The method for manufacturing a nitride phosphor comprising as an essential constituent element at least nitrogen and represented by $L_xM_yN(2/3X+4/3Y):Z$, which has at least one second emission spectrum obtained by converting at least a part of a first emission spectrum within a region different from a region of the first emission spectrum, comprises a step for calcination in an ammonia atmosphere. In the formula, L is selected among Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd and Hg; M is selected among C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr and Hf; and Z is an activator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.05.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2007-015875

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 07.06.2007

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-277746
(P2003-277746A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト ⁷ (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B 4 H 0 0 1 C 5 F 0 4 1
11/59	C Q D	11/59	C Q D
11/66		11/66	
11/67		11/67	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-80879(P2002-80879)

(22)出願日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 玉置 寛人

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 亀島 正敏

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物蛍光体及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 発光特性の優れた白色に発光する蛍光体を提供すること、歩留りが極めて少なく高輝度の発光特性を示す蛍光体を提供すること。

【解決手段】 第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有するL、M、N ($2/3X + 4/3Y$) : Zで表わされる窒化物蛍光体の製造方法であって、アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法。(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgから、Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfから選ばれる。Zは賦活剤。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体の製造方法であって、アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項2】 前記窒化物蛍光体は、黄から赤領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有していることを特徴とする請求項1に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項3】 前記焼成は、窒化ホウ素材質のつぼを用いて焼成を行っていることを特徴とする請求項1に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項4】 前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Zは、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項5】 前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Mg、Ca、Sr、BaのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、Siである。Zは、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項6】 Lの窒化物、Mの窒化物及びZの化合物を混合する工程を有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項7】 前記Zで表される賦活剤は、Euであることを特徴とする請求項4乃至6のいずれか一項に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項8】 前記Lと前記Zとは、 $L : Z = 1 : 0.001 \sim 1$ のモル比の関係を有することを特徴とする請求項4乃至7のいずれか一項に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項9】 第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体であって、前記窒化物蛍光体は、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の窒化物蛍光体の製造方法から製造されている窒化物蛍光体であることを特徴とする窒化物蛍光体。

【請求項10】 第1の発光スペクトルを有する半導体発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体と、を少なくとも有する発光装置であって、前記窒化物蛍光体は、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の窒化物蛍光体の製造方法から製造されている窒化物蛍光体であることを特徴とする発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光表示管、ディスプレイ、PDP、CRT、FL、FED及び投写管等、特に、青色発光ダイオード又は紫外発光ダイオードを光源とする発光特性に極めて優れた白色の発光装置等に使用される窒化物蛍光体及びその製造方法等に関する。また、本願発明に係る窒化物蛍光体を有する白色の発光装置は、店頭のディスプレイ用の照明、医療現場用の照明などの蛍光ランプに使用することができる他、携帯電話のバックライト、発光ダイオード(LED)の分野などにも応用することができる。

【0002】

【従来の技術】公知の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られにくいため、やや黄色を帯びた白色に発光する発光装置となっていた。しかし、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた白色に発光する発光装置が、強く求められている。

【0003】青色発光ダイオードを光源に用いた白色に発光する蛍光体として、国際公開番号01/40403(以下、「引用文献」という。)が、すでに知られている。この蛍光体は、 $M_x Si_y N_z : Eu$ (Mは、Ca、Sr、Ba、Znのグループからなるアルカリ土類金属を少なくとも1つ以上含有する。Zは、 $Z = 2/3X + 4/3Y$ で表される) で表される組成を有する蛍光体である。この蛍光体は、可視光領域における250～450nmの短波長を吸収し、450～500nm以上の波長で強く反射する。従って、この蛍光体は、可視光の藍色、青色から青緑色の短波長を吸収するため、緑色、黄色、赤色などの波長側で、強く反射する。この特性を利用して、たとえば青色発光ダイオードと組み合わせることにより、やや赤みを帯びた白色光が得られるという性質を持つ。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記引用文献に係る発明の蛍光体は、有用な発光特性を有するものの、製造しにくいという欠点がある。また、発光輝度が低いという欠点がある。上記引用文献の出願明細書に記載されている実施例に従って、ほぼ同一条件下で数回、試験を行った。

【発明の実施の形態】に記載する表 1 に、試験結果を示す。

【0005】試験 1 は、引用文献に基づき、配合、焼成を行った結果である。 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 の配合比は、 $\text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 2 : 5 : 0.2$ である。この配合比により、水素

(3.75%) 及び窒素 (4001/h) の混合気体雰囲気下、1200~1400℃ (引用文献では、1300~1575℃) で焼成を行った。他の試験操作、焼成条件は、引用文献と同様である。この試験 1 より製造された蛍光体は、肉眼で観察したところ、一部のみしか発光していなかった。また、試験 1 より製造された蛍光体の輝度は低く、発光ダイオードと組み合わせて発光させるには、不十分であった。

【0006】以上に鑑みて、本発明は、第 1 の発光スペクトルの一部を変換し、第 1 の発光スペクトルと異なる領域に第 2 の発光スペクトルを有する発光輝度の高い蛍光体を提供すること、具体的には、光源に紫外から青色領域の発光スペクトルを有する発光ダイオードを使用し、該発光ダイオードからの発光スペクトルを変換し、白色に発光する発光特性の優れた蛍光体を提供することを目的とする。また、歩留りが極めて高く高輝度の発光特性を示す蛍光体の安定した製品の提供を図ること、及び、製造効率の良好な製造方法を提供することを目的とする。さらに、青色発光ダイオードと該蛍光体とを組み合わせ白色に発光する発光装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、第 1 の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第 1 の発光スペクトルと異なる領域に第 2 の発光スペクトルを少なくとも 1 以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体の製造方法であって、アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法に関する。公知の蛍光体の製造方法は、よく精製された母体、賦活剤などの原料を混合した後、モリブデンるつぽに入れ、炉中で焼成する工程を経る。本発明は、この公知の蛍光体の製造方法と、ほぼ同一の工程を経ることができるが、異なる工程を経ることもできる。

【0008】引用文献では、焼成の工程を、水素 (3.75%) 及び窒素 (4001/h) の混合気体雰囲気下で行っているが、本発明は、アンモニア雰囲気中で行っている。本発明に係る製造方法を用いることにより、歩留りが極めて高く高輝度の発光特性を示す蛍光体を得ることが可能である。比較例と本発明の実施例との比較結果を、表 2 (

【発明の実施の形態】で詳述する。) に示す。表 2 では、比較例と本発明の実施例とを、焼成の工程を除いて、同一条件で焼成を行っている。比較例は、水素及び

窒素雰囲気中で焼成を行い、本発明の実施例は、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。その結果、比較例に対して本発明の実施例の輝度は、18% も高い。この 18% もの輝度の向上があったことは、極めて優れた効果を示し、技術的意義がある。また、エネルギー効率が 17.6% も向上している。さらに、量子効率が 20.7% 向上している。これらの結果から、本発明に係る製造工程を経ることにより、歩留りが極めて高く高輝度の発光特性を示す蛍光体の安定した製品の供給を図ることができ、また、製造効率の極めて良好な窒化物蛍光体の製造方法を提供することができることが証明された。さらに、温度特性の極めて良好な窒化物蛍光体を提供することができる。

【0009】本発明に係る焼成の工程は、1200~1600℃の範囲の温度条件で焼成を行うことが好ましい。より好ましくは、1200~1400℃の範囲である。本発明に係る焼成の工程は、1200℃~1400℃の範囲で、数時間焼成を行う 1 段階の焼成工程を経ることが好ましいが、700~1000℃で数時間、第 1 の焼成を行い、さらに、昇温を行い 1200~1400℃で数時間、第 2 の焼成を行う 2 段階の焼成工程を経ることもできる。

【0010】前記窒化物蛍光体は、黄から赤領域に第 2 の発光スペクトルを少なくとも 1 以上有していることが好ましい。これにより、青色発光ダイオードと組み合わせて白色に発光する蛍光体を製造することができるからである。より好ましくは 580~630nm の波長を示す黄-赤色領域に第 2 の発光スペクトルが少なくとも 1 以上存在していることが好ましい。

【0011】前記焼成は、窒化ホウ素材質のるつぽを用いて焼成を行っていることが好ましい。引用文献では、モリブデンるつぽを使用している。モリブデンるつぽは、発光を阻害したり、反応系を阻害したりするおそれがある。一方、本発明における窒化ホウ素るつぽを使用する場合は、発光を阻害したり反応系を阻害したりすることがないため、極めて高純度の窒化物蛍光体を製造することができるからである。また、窒化ホウ素るつぽは、水素窒素中では、分解するため、引用文献の合成方法では、使用することができない。

【0012】前記窒化物蛍光体は、 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}$ (2/3x+4/3y) : Z (L は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg の II 価からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する。M は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf の IV 価からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する。Z は、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有することが好ましい。これにより高輝度、高エネルギー効率、高量子効率の窒化物蛍光体を提供することができる。窒化物蛍光体中は、 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}$ (2/3x+4/3y) : Z で表される基本構成元素の

10

20

30

40

50

他に、原料中に含まれる不純物も残存する。例えば、Co、Mo、Ni、Cu、Feなどである。これらの不純物は、発光輝度を低下させたり、賦活剤の活性を阻害したりする原因にもなるため、できるだけ系外に除去することが好ましい。

【0013】前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Mg、Ca、Sr、BaのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、Siである。Zは、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有することが好ましい。この窒化物蛍光体は、第1の発光スペクトルに400~460nmの波長を有する青色発光ダイオードを使用して、本発明に係る窒化物蛍光体に照射すると560~680付近にピーク波長を有し、白色に発光する蛍光体を製造することができるからである。

【0014】Lの窒化物、Mの窒化物及びZの化合物を混合する工程を有していることが好ましい。これにより歩留りが極めて少なく、製造効率の極めて良好な窒化物蛍光体を製造することができるからである。該混合する工程は、焼成前に行うことが好ましいが、焼成中、焼成後に混合し再焼成してもよい。原料または合成中間体であるLの窒化物、Mの窒化物及びZの化合物の配合比率が、Lの窒化物:Mの窒化物:Zの化合物=1.80~2.20:4~6:0.01~0.10であることが好ましい。これにより、より均一な蛍光体を得ることが可能である。

【0015】前記Zで表される賦活剤は、Euであることが好ましい。 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Zで表される基本構成元素の賦活剤にEuを用いることにより、250~480nm付近の第1の発光スペクトルを吸収するからである。この吸収により第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを有することができるからである。特に、青色発光ダイオードと本発明の窒化物蛍光体とを組み合わせることにより、白色に発光する蛍光体を提供することができる。

【0016】前記Lと前記Zとは、L:Z=1:0.001~1のモル比の関係を有することが好ましい。 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Zで表される基本構成元素中のZの配合割合を上記範囲にすることにより、高輝度の窒化物蛍光体を得ることができる。また、温度特性が良好な窒化物蛍光体を提供することができる。より好ましくは、L:Z=1:0.003~0.05のモル比の関係である。この範囲の時に、高輝度で、温度特性の良好な窒化物蛍光体を提供することができるからである。また、原料のEuの化合物が高価であるため、Euの化合物の配合比率を減少することにより、より低廉な蛍光体を製造することが可能である。

【0017】本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有して

いる、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体であって、前記窒化物蛍光体は、請求項1乃至6の少なくともいずれか1項に記載の窒化物蛍光体の製造方法から製造されている窒化物蛍光体であることを特徴とする窒化物蛍光体に関する。これにより高輝度、高エネルギー効率、高量子効率などの発光特性を示す窒化物蛍光体を提供することができる。また、温度特性の極めて良好な窒化物蛍光体を提供することができる。

【0018】本発明は、第1の発光スペクトルを有する半導体発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体と、を少なくとも有する発光装置であって、前記窒化物蛍光体は、請求項1乃至6の少なくともいずれか1項に記載の窒化物蛍光体の製造方法から製造されている窒化物蛍光体であることを特徴とする発光装置に関する。これにより半導体発光素子と、発光特性の極めて優れた蛍光体とを組み合わせることにより、青、緑、赤の他、種々の色を発光することができる発光装置を提供することができる。特に市場の要望が大きい、やや赤みを帯びた白色に発光する発光装置を提供することができる。本発明の窒化物蛍光体の一例であるアルカリ土類金属系窒化ケイ素蛍光体は、可視光領域における250~450nmの短波長を吸収し、580~650nmの長波長にて反射が行われる。たとえば、青色発光ダイオードを、本発明のアルカリ土類金属系窒化ケイ素蛍光体に照射することにより、やや赤みを帯びた白色の発光装置を製造することができる。青色発光ダイオードとして、公知の $Y_3Al_5O_{12}$ 蛍光体を用いると、青色領域の可視光と、黄一橙色領域の可視光とが、組み合わせられて、白色領域の可視光を供給することができる。以上のことから、本発明は、高輝度、高エネルギー効率、高量子効率などの発光特性の優れた窒化物蛍光体およびその製造方法を提供すること、また、発光が常に行われる安定した発光装置を提供すること、及び、製造効率の良好な窒化物蛍光体の製造方法を提供することが可能であるという技術的意義を有する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る窒化物蛍光体及びその製造方法、発光装置を、発明の実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。相対的に比較するため、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光物質(以下、YAGという。)を用いる。

【0020】まず、図1を用いて、本発明に係る窒化物蛍光体およびその製造方法を説明する。

【0021】原料のLを粉砕する(P1)。原料のLは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg

10

20

30

40

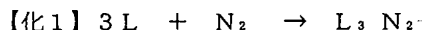
50

の I I 価からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する。特に、原料の L は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba のグループからなるアルカリ土類金属が好ましく、さらにアルカリ土類金属単体が好ましいが、2 以上含有するものでもよい。原料の L は、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。原料の L は、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られたアルカリ土類金属は、平均粒径が約 0.1 μm から 15 μm であることが好ましいが、この範囲に限定されない。L の純度は、2 N 以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属の L、金属の M、金属の賦活剤のうち少なくとも 1 以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

【0022】原料の Si を粉砕する (P2)。基本構成元素 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z の M は、C、Si、Ge、Sn の I V 価からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する。原料の M は、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。M のうち、安価で扱いやすいため、Si を用いて製造方法を説明するが、これに限定されない。Si、Si₃N₄、Si(NH₂)₂ などを使用することができる。Si も、原料の L と同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si 化合物の平均粒径は、約 0.1 μm から 15 μm であることが好ましい。Si の純度は、3 N 以上であることが好ましい。

【0023】次に、原料の L を窒素雰囲気中で窒化する (P3)。この反応式を、化 1 に示す。

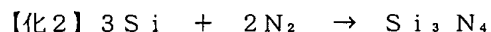
【0024】



I I 価の L を、窒素雰囲気中、600~900℃、約 5 時間、窒化する。これにより、L の窒化物を得ることができる。L の窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のもの (高純度化学製) も使用することができる。

【0025】原料の Si を、窒素雰囲気中で窒化する (P4)。この反応式を、化 2 に示す。

【0026】



ケイ素 Si も、窒素雰囲気中、800~1200℃、約 5 時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のもの (宇部製) も使用することができる。

【0027】L の窒化物 L₃N₂ を粉砕する (P5)。L の窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。同様に、窒化ケイ素 Si₃N₄ についても、粉砕を行う (P6)。また、同様に、Eu の化合物 Eu₂O₃ も、粉砕を行う (P7)。基本構成元素 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z の Z は、賦活剤であり、E

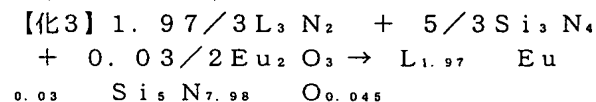
(2/3x+4/3y)

u、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Pr、Sm、Tm、Ho、Er からなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含有する。Z のうち、赤色領域で発光を行う Eu を用いて本発明に係る製造方法を説明するが、これに限定されない。Eu の化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料の Z は、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のもの (信越製) も使用することができる。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素、及び酸化ユウロピウムの平均粒径は、約 0.1 μm から 15 μm であることが好ましい。

【0028】上記粉砕を行った後、L₃N₂、Si₃N₄、Eu₂O₃ を混合する (P8)。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar 雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

【0029】最後に、L₃N₂、Si₃N₄、Eu₂O₃ の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する (P9)。焼成により、目的とする $L_x Si_y N_z : Eu$ で表される蛍光体を得ることができた (P10)。この焼成による反応式を、化 3 に示す。

【0030】



ただし、目的とする蛍光体の組成を変更することにより、各混合物の配合比率は、適宜変更することができる。化 3 において、酸素が本発明に係る窒化物蛍光体に含有されているが、本発明の目的を達成することができるため、窒化物蛍光体には、基本構成元素 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z を含有していれば良い。

【0031】焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200 から 1600℃ の範囲で焼成を行うことができるが、好ましくは、1200 から 1400℃ の焼成温度が好ましい。窒化ホウ素 (BN) 材質のるつぼ、ボートを使用することが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぼの他に、アルミナ (Al₂O₃) 材質のるつぼを使用することもできる。アルミナ材質のるつぼを使用した場合でも、アンモニア雰囲気中で、発光を阻害することがないからである。

【0032】以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【0033】以下、本発明に係る窒化物蛍光体、 $L_x Si_y N_z : Eu$ 、本発明に係る窒化物蛍光体の製造方法において、その合成中間体である L の窒化物、M の窒化物、Z の化合物について説明する。L の窒化物として窒化アルカリ土類金属、M の窒化物として窒化ケイ素、Z の化合物として酸化ユウロピウムを例に挙げて説明するがこれに限定されない。

【0034】本発明の窒化物蛍光体のZは、希土類元素であるユウロピウムEuを発光中心とする。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の窒化物蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu²⁺を賦活剤として用いる。Eu²⁺は、酸化されやすく、3価のEu₂O₃の組成で市販されている。しかし、市販のEu₂O₃では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、Eu₂O₃からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。

【0035】原料のI I 価のLも、酸化されやすい。たとえば、市販のCaメタルでは、Oが0.66%、Nが0.01%含有されている。このCaメタルを製造工程において、窒化するため、市販（高純度化学製）の窒化カルシウムCa₃N₂を購入し、O及びNを測定したところ、Oが1.46%、Nが16.98%であったが、*

* 開封後、再度密閉して2週間静置したところ、Oが6.80%、Nが13.20%と変化していた。また、別の市販の窒化カルシウムCa₃N₂では、Oが26.25%、Nが6.54%であった。このOは、不純物となり、発光劣化を引き起こすため、極力、系外へ除去することが好ましい。このため、800℃で、8時間、窒素雰囲気中で、カルシウムの窒化を行った。この結果、窒化カルシウム中の、Oを0.67%まで減少させたものが得られた。このときの窒化カルシウム中のNは、15.92%であった。

【0036】

【比較例】以下、本発明の特徴を明確にするため、公知のアルカリ土類金属系窒化ケイ素蛍光体Ca₂Si₃N₈:Euを製造し、測定を行った。試験結果を、表1に示す。

【0037】

【表1】

	基本構成元素	原料				結果		
		原料混合比 (Ca/Si/Eu)	焼成パターン	雰囲気	形状	体色	目視発光 (365nm)	備考
比較例1	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	2/5/0.2	1段階 1400℃×5h	H ₂ /N ₂	つぶ	橙色(一部)	橙色(一部)	
比較例2	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	1.8/5/0.2	1段階 1400℃×5h	H ₂ /N ₂	ボート	白色	発光せず	増量、酸化されている
比較例3	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	1.8/5/0.2	1段階 1400℃×5h	H ₂ /N ₂	つぶ	黄色(一部)	黄色(一部)	表面のみ発光
比較例4	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	4/5/0.2	1段階 1400℃×5h	H ₂ /N ₂	つぶ	橙色(一部)	橙色(一部)	増量、酸化されている
比較例5	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	1.8/5/0.2	1段階 1400℃×5h	H ₂	つぶ	白色	発光せず	

【0038】比較例1は、公知の蛍光体Ca₂Si₃N₈:Euである。原料の配合比率は、窒化カルシウムCa₃N₂:窒化ケイ素Si₃N₄:酸化ユウロピウムEu₂O₃=4:5:0.2である。この3化合物原料を、BNつぶに入れ、1400℃、水素/窒素雰囲気下、小型炉で5時間、焼成を行った。温度は、室温から5時間かけて1400℃まで、徐々に加熱し、1400℃で5時間焼成を行った後、さらに5時間かけて室温まで、徐々に冷却を行った。この結果、体色が橙色、発光も橙色の蛍光体粉末が得られたが、肉眼観察を行ったところ、発光輝度が極めて低かった。比較例2～5について、炉、焼成温度、雰囲気、形状の焼成の条件を変えて、焼成を行った。比較例2～4は、水素/窒素雰囲気※40

※下で焼成を行っている。比較例2～4の条件下で得られた窒化物蛍光体は、肉眼観察で、極めて発光輝度が低かった。比較例5では、水素雰囲気中で焼成を行ったが、肉眼観察で発光が行われていなかった。これらの試験を繰り返し行った場合でも、同様の試験結果が得られた。

【0039】＜比較試験＞本発明の作用効果を明確にするため、雰囲気の違い以外は、同条件で焼成を行った。その結果を、表2に示す。図2は、実施例2及び比較例6を、Ex=460nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【0040】

【表2】

	基本構成元素	原料							結果			
		原料混合比 (Ca/Si/Eu)	Ca ₃ N ₂	Si ₃ N ₄	Eu ₂ O ₃	焼成パターン	雰囲気	ガス流量	仕込量	収量	体色	目視発光 (365nm)
比較例6	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	1.97/5/0.03	2.89	6.95	0.16	2段階 800℃×3h、1350℃×5h	H ₂ /N ₂	0.1/3	10.00	9.05	橙色	橙色
実施例1	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	2段階 800℃×3h、1350℃×5h	NH ₃	1	50.01	49.10	橙色	橙色
実施例2	Ca ₂ Si ₃ N ₈ :Eu	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	1段階 1350℃×5h	NH ₃	1	50.01	49.10	橙色	橙色

【0041】

	発光特性 (460nm)					温度特性		
	色調 x	色調 y	輝度 (%)	エネルギー効率 (%)	量子効率 (%)	100℃	200℃	300℃
比較例6	0.598	0.401	59.9	57.1	57.3	93.3	62.8	18.2
実施例1	0.597	0.400	77.9	74.7	78.0	97.7	70.6	22.8
実施例2	0.598	0.400	82.0	78.8	79.1	93.7	67.1	23.5

【0042】実施例1及び比較例6は原料の配合比率は、窒化カルシウム Ca_3N_2 ：窒化ケイ素 Si_3N_4 ：酸化ユウロピウム Eu_2O_3 ＝1.97：5：0.03である。この3化合物原料を、BNるつばに入れ、室温から徐々に昇温を行い約800℃で3時間、焼成を行い、さらに徐々に昇温を行い約1350℃で5時間、焼成を行い、焼成後、ゆっくりと5時間をかけて室温まで冷却した。比較例6は、水素／窒素雰囲気中で焼成を行った。実施例1のアンモニアの流量を1とした場合に、比較例6の水素／窒素の流量は、水素：窒素＝0.1：3の割合である。一方、実施例1は、アンモニア

雰囲気中で焼成を行った。
【0043】表2及び図2から明らかなように、比較例6の発光輝度は、59.9%であるのに対し、実施例1の発光輝度は、77.9%と、18%も発光輝度が向上した。この発光輝度の違いは、発光効率の観点から、極めて重要な意義を持つ。比較例6のエネルギー効率は、57.1%であるのに対し、実施例1のエネルギー効率は、74.7%と、17.6%も向上した。さらに、比較例6の量子効率は、57.3%であるのに対し、実施例1の量子効率は、78.0%と、20.7%も向上した。このように、雰囲気を変えることにより、極めて顕著な発光特性を得ることができた。こうした発光特性の向上は、より鮮やかな白色に発光する発光材料を提供することができる。また、発光特性の向上は、エネルギー効率を高めるため、省電力化も図ることができる。

【0044】さらに実施例2では、実施例1と比較して焼成パターンの違い以外は、同条件で焼成を行った。実施例2の焼成パターンは、室温から徐々に昇温を行い約

10×1350℃で5時間、焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。このとき発光輝度は、82.0%と、比較例6と比べて22.1%も向上した。また、エネルギー効率は、78.8%と、比較例6と比べて21.7%も向上した。さらに、量子効率は、79.1%と、比較例6と比べて21.8%も向上した。さらに、室温を100として被測定ロットの相対輝度変化で温度特性を見てみると、比較例6では、温度200℃では62.8であるのに対し、実施例2は、同温度で67.1と、高い数値を示した。また300℃では、比較例6の18.2に対し、実施例2の23.5と、高い数値を示した。この温度特性は、発光素子の表面に該窒化物蛍光体を設けたとき、窒化物蛍光体の組成が変化せずに、高い発光特性を示しているかを表すものであり、温度特性が高いものほど安定であることを示している。表2の結果から本発明に係る窒化物蛍光体の方が、比較例6よりも温度特性が良好であり、信頼性が高いことが明確である。このように、比較例6と比べて極めて顕著な発光特性を示した。これにより従来解決されていなかった発光特性の向上を、極めて容易に図ることができる。

【0045】＜実施例2～4＞表3は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例2～4を示す。また、図3乃至5は、実施例2～4の発光特性を示したものである。図3は、実施例2～4を、 $\text{Ex}=460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図4は、実施例2～4の励起スペクトルを示したものである。図5は、実施例2～4の反射スペクトルを示したものである。

【0046】

【表3】

	基本構成元素	原料			結果	
		原料混合比 (Ca/Si/Eu)	焼成パターン	雰囲気	中心粒径 (Dm/ σ log)	中心粒径(USあり) (Dm/ σ log)
実施例2	$\text{Ca}_{1.95}\text{Si}_3\text{N}_8\text{:Eu}_{0.15}$	1.85/5/0.15	1段階 135℃×5h	NH_3	5.33/0.410	4.69/0.378
実施例3	$\text{Ca}_{1.995}\text{Si}_3\text{N}_8\text{:Eu}_{0.005}$	1.995/5/0.005	1段階 135℃×5h	NH_3	5.81/0.412	4.31/0.415
実施例4	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_3\text{N}_8\text{:Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	1段階 135℃×5h	NH_3	5.13/0.366	4.67/0.419

【0047】

13

14

	発光特性 (460nm)					温度特性		
	色調 X	色調 Y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100℃	200℃	300℃
実施例2	0.598	0.400	82.0	79.1	612	93.7	67.1	23.5
実施例3	0.593	0.404	59.0	55.1	610	99.8	81.1	37.1
実施例4	0.603	0.395	84.4	84.8	614	92.9	56.1	12.5

【0048】実施例2～4は、本発明に係る窒化物蛍光体 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Zの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。窒化物蛍光体 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Zには、 $(Ca_{1-x} Eu_x)_2 Si_5 N_8$ である。実施例2～4は、賦活剤ZにEuを用いており、該Euの配合割合tを変更したものである。実施例2は、0.015、実施例3は、0.005、実施例4は、0.03、Euを含有している。焼成条件は、実施例2と同様で、室温から徐々に昇温を行い約1350℃で5時間、焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。

【0049】実施例2は、実施例3とを比較すると温度特性が高いことが明確である。一般に使用されている発*

10* 光素子は100～150℃の温度範囲まで温度上昇するため、発光素子の表面に窒化物蛍光体を形成しようとする場合は、該温度範囲で安定であることが好ましい。その観点から実施例3は、極めて温度特性が良好であるため、優れた技術的意義を有する。

【0050】実施例4は、実施例2と比較すると発光輝度が高く、量子効率も高い。従って、実施例4は、極めて良好な発光特性を示す。

【0051】<実施例5～7>表4は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例5～7を示す。

20 【0052】

【表4】

	基本構成元素	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	焼成パターン	雰囲気	形状	体色	目視発光 (365nm)
実施例5	$Ca_{1.8}Si_5N_8:Eu_{0.2}$	1.8/5/0.2	1段階 1350℃×5h	NH ₃	BNボート	橙色	橙色
実施例6	$Ca_{1.96}Si_5N_8:Eu_{0.04}$	1.96/5/0.04	1段階 1350℃×5h	NH ₃	BNボート	橙色	橙色
実施例7	$Ca_{1.98}Si_5N_8:Eu_{0.02}$	1.98/5/0.02	1段階 1350℃×5h	NH ₃	BNボート	橙色	橙色

【0053】表4における実施例5は、 $Ca_{1.8} Si_5 N_8 : Eu_{0.2}$ である。原料の配合比率は、窒化カルシウム $Ca_3 N_2$: 窒化ケイ素 $Si_3 N_4$: 酸化ユーロピウム $Eu_2 O_3 = 1.8 : 5 : 0.2$ である。

$Ca_3 N_2$ (高純度化学製) 1.284g
 $Si_3 N_4$ (宇部製) 3.376g
 $Eu_2 O_3$ (信越製) 0.339g

この3化合物原料を、BNるつばに入れ、1200から1350℃、アンモニア雰囲気下、管状炉で5時間、焼成を行った。温度は、室温から5時間かけて1350℃まで、徐々に加熱し、5時間焼成を行った後、さらに5時間かけて室温まで、徐々に冷却を行った。アンモニアガスは、2l/minの割合で、終始流し続けた。この結果、体色が橙色、発光も橙色の窒化物蛍光体粉末が得られた。この蛍光体粉末は、肉眼観察において、蛍光体粉末全体が、橙色に発光している。このように、蛍光体全体が均一に発光が行われているため、製造効率の向上、安定した窒化物蛍光体の提供、製造コストの低廉を図ることができる。

【0054】実施例6は、蛍光体 $Ca_{1.96} Eu_{0.04} Si_5 N_8$ である。原料の配合比率は、窒化カルシウム $Ca_3 N_2$: 窒化ケイ素 $Si_3 N_4$: 酸化ユー

ロピウム $Eu_2 O_3 = 1.96 : 5 : 0.04$ である。

$Ca_3 N_2$ (高純度化学製) 2.888g
 $Si_3 N_4$ (宇部製) 6.971g
 $Eu_2 O_3$ (信越製) 0.140g

この3化合物原料も、実施例5と同様の試験方法で、焼成を行った。この結果、実施例5と同様、体色が橙色、発光も橙色の蛍光体粉末が得られた。

【0055】実施例7は、蛍光体 $Ca_{1.98} Eu_{0.02} Si_5 N_8$ である。原料の配合比率は、窒化カルシウム $Ca_3 N_2$: 窒化ケイ素 $Si_3 N_4$: 酸化ユーロピウム $Eu_2 O_3 = 1.98 : 5 : 0.02$ である。

$Ca_3 N_2$ (高純度化学製) 2.930g
 $Si_3 N_4$ (宇部製) 7.000g
 $Eu_2 O_3$ (信越製) 0.070g

この3化合物原料も、実施例5と同様の試験方法で、焼成を行った。この結果、実施例5と同様、体色が橙色、発光も橙色の蛍光体粉末が得られた。また本実施例7により得られた窒化物蛍光体は、肉眼観察において、発光輝度が、比較例よりも向上していた。さらに、本実施例7により得られた蛍光体は、実施例6とほぼ同様の、発光輝度を示した。

50

【0056】＜実施例6及び7により得られた蛍光体の測定結果＞代表例として実施例6及び7の窒化物蛍光体の測定を行った。試験結果を、図6から図9に示す。図6は、実施例6及び7を、 $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図7は、実施例6及び7を、 $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図8は、実施例6及び7の反射率を示す図である。図9は、実施例6及び7の励起スペクトルを示す図である。

【0057】波長 400 nm の可視光領域の光を、実施例6及び7の窒化物蛍光体に照射した。図6において、実施例6及び7の窒化物蛍光体は、 610 nm で最も発光している。

【0058】波長 460 nm の可視光領域の光を、実施例6及び7の窒化物蛍光体に照射した。図7において、実施例6は、 620 nm で最も発光し、実施例7は、 610 nm で最も発光している。このように、実施例7に対し実施例6は、長波長側にシフトしていることから、より赤色に発光する。この 460 nm は、公知の青色発光ダイオードの発光波長のうち、最も発光輝度の高い波長であるため、青色と黄-赤発光スペクトルとを組み合わせることにより、やや赤みを帯びた白色の窒化物蛍光体を製造することができる。反射率は、実施例7の窒化物*

* 蛍光体の方が、実施例6の窒化物蛍光体よりも高反射特性を示す。実施例6及び7のいずれの窒化物蛍光体も、可視光領域の短波長側の光は、吸収している。励起スペクトルは、実施例6の窒化物蛍光体の方が、実施例7の窒化物蛍光体よりも、高い励起スペクトルを示す。

【0059】この図6～9より、黄-赤可視光領域での発光が確認された。

【0060】＜実施例8及び9＞実施例8は、蛍光体 $\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_5\text{N}_8$ である。原料の配合比率は、窒化カルシウム Sr_3N_2 : 窒化ケイ素 Si_3N_4 : 酸化ユロピウム $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 1.97 : 5 : 0.03$ である。この3化合物原料を、BNるつぽに入れ、管状炉で、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で3時間焼成し、その後、 $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$ で5時間焼成を行い、5時間かけて室温まで、徐々に冷却を行った。アンモニアガスは、 $11/\text{min}$ の割合で、終始流し続けた。この結果、体色がピンク、 365 nm の光照射を行うと、肉眼でピンクに発光している窒化物蛍光体を得られた。実施例8の窒化物蛍光体の 200°C における温度特性は、 87.7% と極めて高い温度特性を示している。表5は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例8及び9を示す。

【0061】

【表5】

	基本構成元素	原料					結果	
		原料混合比	焼成/バターン	雰囲気	形状	原料(g)	体色	目視発光(365 nm)
実施例8	$\text{Sr}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	$\text{Sr}/\text{Si}/\text{Eu} = 1.97/5/0.03$	2段階 $800 \sim 1000^\circ\text{C} \times 3\text{h}$, $1250 \sim 1350^\circ\text{C} \times 5\text{h}$	NH_3	BNるつぽ	4.47	ピンク	ピンク
実施例9	$\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$	$\text{Sr}/\text{Ca}/\text{Si}/\text{Eu} = 1.26/0.54/5/0.2$	2段階 $800 \sim 1000^\circ\text{C} \times 3\text{h}$, $1250 \sim 1350^\circ\text{C} \times 5\text{h}$	NH_3	BNるつぽ	8.8	濃橙色	赤橙色

【0062】

30

	発光特性 (460 nm)					温度特性
	色調 X	色調 y	輝度 (%)	エネルギー効率 (%)	量子効率 (%)	200°C
実施例8	0.625	0.373	58.4	62.4	62.9	87.7
実施例9	0.663	0.336	35.5	81.3	86.7	92.3

【0063】実施例9は、蛍光体 $\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$ である。実施例9は、実施例8と同様の焼成条件で焼成を行った。図10は、実施例9を、 $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図10から明らかなように、 $E_x = 460\text{ nm}$ の発光スペクトルの光を照射したところ、II価のSrを単独で用いたときよりも、SrとCaを組み合わせたときの方が、長波長側にシフトした。発光スペクトルのピークは、 655 nm である。これにより、青色発光素子と実施例9の蛍光体とを組み合わせると赤みを帯びた白色に発光する蛍光体を得ることができる。また、実施例9の蛍光体 $\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$ の量子効率は、 86.7% と、良好である。

【0064】＜他の実施例＞窒化物蛍光体の種々の実施例を示す。本発明に係る窒化物蛍光体は、 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_z$ ($2/3x + 4/3y$) : Zで表される窒化物蛍光体である。該窒化物蛍光体の基本構成元素である、Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有し、Mは、C、Si、Ge、SnのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有し、Zは、賦活剤である。賦活剤Zは、Euが好ましいが、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Sm、Pr、Tm、Ho、Erなども使用することができる。

【0065】窒化物蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$ 、

17

$u, Zn_2 Si_5 N_8 : Eu, SrSi_7 N_{10} : E$
 $u, BaSi_7 N_{10} : Eu, MgSi_7 N_{10} : E$
 $u, ZnSi_7 N_{10} : Eu, Sr_2 Ge_5 N_8 : E$
 $u, Ba_2 Ge_5 N_8 : Eu, Mg_2 Ge_5 N_8 : E$
 $u, Zn_2 Ge_5 N_8 : Eu, SrGe_7 N_{10} : E$
 $u, BaGe_7 N_{10} : Eu, MgGe_7 N_{10} : E$
 $u, ZnGe_7 N_{10} : Eu, Sr_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8 : Eu, Ba_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8 : E$
 $u, Mg_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8 : Eu, Zn_{1.8} Ca_{0.2} Si_5 N_8 : Eu, Sr_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10} : Eu, Ba_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10} : Eu, Mg_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10} : Eu, Zn_{0.8} Ca_{0.2} Si_7 N_{10} : Eu, Sr_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10} : Eu, Ba_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10} : Eu, Mg_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10} : Eu, Zn_{0.8} Ca_{0.2} Ge_7 N_{10} : Eu, Sr_{0.8} Ca_{0.2} Si_6 GeN_{10} : Eu, Ba_{0.8} Ca_{0.2} Si_6 GeN_{10} : Eu, Mg_{0.8} Ca_{0.2} Si_6 GeN_{10} : Eu, Zn_{0.8} Ca_{0.2} Si_6 GeN_{10} : Eu, Sr_2 Si_5 N_8 : Pr, Ba_2 Si_5 N_8 : Pr, Sr_2 Si_5 N_8 : Tb, BaGe_7 N_{10} : Ce$ などが製造できる。但し、本発明は、この窒化物蛍光体に限定されるものでない。

【0066】＜発光装置1＞図11は、本発明に係る発光装置1を示す図である。

【0067】LEDチップは、発光層として発光ピークが青色領域にある460nmのInGa_{0.5}N系半導体層を有する半導体発光素子1を用いる。該半導体発光素子1には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており（図示しない）、該p型半導体層とn型半導体層には、リード電極2へ連結される導電性ワイヤ4が形成されている。リード電極2の外周を覆うように絶縁封止材3が形成され、短絡を防止している。半導体発光素子1の上方には、パッケージ5の上部にあるリッド6から延びる透光性の窓部7が設けられている。該透光性の窓部7の内面には、本発明に係る窒化物蛍光体8がほぼ全面に塗布されている。

【0068】半導体発光素子1で青色に発光した発光スペクトルは、反射板で反射した間接的な発光スペクトルと、半導体発光素子1から直接射出された発光スペクトルとが、本発明の窒化物蛍光体8に照射され、白色に発光する蛍光体となる。本発明の窒化物蛍光体8に、緑色系発光蛍光体 $SrAl_2O_4 : Eu, Y_2SiO_5 : Ce, Tb, MgAl_{11}O_{19} : Ce, Tb, Sr_7Al_{12}O_{25} : Eu, (Mg, Ca, Sr, Ba)$ のうち少なくとも1以上 $Ga_2S_4 : Eu$ 、青色系発光蛍光体 $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu, (SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl : Eu, (Mg, Ca, Sr, Ba)$ のうち少なくとも

18

も1以上) $B_5O_5Cl : Eu, Mn, (Mg, Ca, Sr, Ba)$ のうち少なくとも1以上) $(PO_4)_3Cl_2 : Eu, Mn$ 、赤色系発光蛍光体 $Y_2O_3S : Eu, La_2O_3S : Eu, Y_2O_3 : Eu, Ga_2O_3S : Eu$ などをドープすることにより、所望の発光スペクトルを得ることができる。

【0069】以上のようにして形成された発光ダイオードを用いて白色LEDランプを形成すると、歩留まりは99%である。このように、本発明である発光ダイオードを使用することで、量産性良く発光装置を生産でき、信頼性が高く且つ色調ムラの少ない発光装置を提供することができる。

【0070】＜発光装置2＞図12は、本発明に係る発光装置2を示す図である。図13は、本発明に係る発光装置2の発光スペクトルを示す図である。図14は、本発明に係る発光装置2の色度座標を示す図である。

【0071】発光装置2は、サファイア基板11の上部に積層された半導体層12と、該半導体層12に形成された電極から延びるワイヤで導電接続されたリードフレームと、該サファイア基板11と半導体層12とから構成される半導体発光素子の外周を覆うように設けられた本発明に係る窒化物蛍光体14と、該窒化物蛍光体14及びリードフレーム13の外周面を覆うエポキシ樹脂15と、から構成されている。

【0072】サファイア基板11上にダブルヘテロ構造の窒化物半導体層12が形成され、その窒化物半導体層12の同一平面側に正電極と負電極とが形成された350 μm 角の半導体発光素子を多数用意する。前記半導体層12には、発光層が設けられており、この発光層から出力される発光ピークは、青色領域にある460nmの発光スペクトルを有する。この該サファイア基板11と半導体層12とから構成される半導体発光素子は、公知の半導体発光素子を用いることもできるが、Ga_{0.5}N組成の半導体発光素子を用いることが好ましい。次に、この半導体発光素子をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13にフェイスアップしてダイボンダする。ダイボンダ後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、半導体発光素子の負電極をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンダし、正電極をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンダする。次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に窒化物蛍光体14を注入する。窒化物蛍光体14注入後、予めエポキシ樹脂15が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図12に示すような砲弾型のLEDとする。発光装置2の窒化物蛍光体14は、本発明に係る窒化物蛍光体8aを使用する。半導体層12に電流を流すと、460nmで励起する発光スペクトルを有する青色LEDが発光し、この発光スペクトルを、半導

体層 12 を覆う窒化物蛍光体 8a が変換を行い、前記発光スペクトルと異なる発光スペクトルを有する。これにより赤みを帯びた白色に発光する発光装置 2 を得ることができる。表 6 は、本発明に係る発光装置 2 の発光特性を示す。図 14、表 6 は、本発明に係る発光装置 2 の比*

* 較対象として、YAG の蛍光体を用いた発光装置の測定結果も併せて示す。

【0073】

【表 6】

	電流 IF (mA)	電圧 VF (V)	放射分析 Radiometric (mW)	光度測定 Photometric (lm)	ピーク波長 Peak (nm)	半値幅 FWHM (nm)	視波長 Dominant (nm)
青色 LED	20	4.05	14.78	0.955	464.02	19.35	468.05
青色 LED+YAG	20	3.75	9.59	3.042	463.47	150.73	568.85
青色 LED+窒化物 蛍光体 8a	20	3.80	5.84	1.890	596.00	196.36	582.75

【0074】

	色調 x	色調 y	色温度 Tcp (K)	演色性 Ra	発光効率 (lm/W)
青色 LED	0.134	0.057	0.00	0.00	11.79
青色 LED+YAG	0.348	0.367	4938.93	78.27	40.56
青色 LED+窒化物 蛍光体 8a	0.454	0.416	2827.96	74.58	24.87

【0075】本発明に係る発光装置 2 の窒化物蛍光体 8a は、実施例 2 の窒化物蛍光体と、樹脂と、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光物質（以下、YAG という。）とを混合したものを用いる。これらの重量比は、樹脂：YAG：実施例 2 の窒化物蛍光体＝25：6：3 である。一方、青色半導体発光素子と YAG の蛍光体との組み合わせの発光装置の蛍光体は、樹脂：YAG＝25：6 の重量比で混合している。本発明に係る発光装置 2 は、発光ピークが青色領域にある 460 nm の InGaN 系半導体層を有する半導体発光素子 1（以下、青色 LED という。）を用いる。青色 LED の発光スペクトルを、窒化物蛍光体 8a が変換し、やや赤みを帯びた白色に発光する発光装置 2 を得ることができる。

【0076】本発明に係る発光装置 2 と青色 LED と YAG の蛍光体とを用いた発光装置とを比較する。この YAG の蛍光体は、ピーク波長が 463.47 nm であるのに対し、窒化物蛍光体 8a のピーク波長は、596.00 nm と異なる位置に発光スペクトルを有している。色度座標においても、YAG の蛍光体を用いた発光装置は、色調 x＝0.348、色調 y＝0.367 で表され比較的青白く発光する白色である。一方、窒化物蛍光体 8a を用いた発光装置 2 は、色調 x＝0.454、色調 y＝0.416 で表される赤みを帯びた白色である。色温度は、2827.96 K であり、電球色に近い発光特性を有している。また、演色性においても、窒化物蛍光体 8a を用いた発光装置 2 は、YAG の蛍光体を用いた発光装置とほぼ同様な演色性を示している。さらに、本発明に係る発光装置 2 は、24.87 lm/W という高

い発光効率を有している。このことから、電球色に近い発光装置を製造することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【0077】

【発明の効果】本発明は、第 1 の発光スペクトルの一部を変換し、第 1 の発光スペクトルと異なる領域に第 2 の発光スペクトルを有する発光輝度の高い蛍光体を提供すること、具体的には、光源に紫外から青色領域の発光スペクトルを有する発光ダイオードを使用し、該発光ダイオードからの発光スペクトルを変換し、白色に発光する発光特性の優れた蛍光体を提供することができる。また、歩留りが高く、高輝度の発光特性を示す蛍光体の安定した製品の提供を図ること、及び、製造効率の良好な製造方法を提供することができる。さらに、青色発光ダイオードと該蛍光体とを組み合わせる白色に発光する発光装置を提供することができる。このように、本発明は、従来解決されなかった課題を解決するものであり、極めて優れた技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る蛍光体の製造方法を示す図である。

【図 2】 実施例 2 及び比較例 6 を、Ex＝460 nm で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 3】 実施例 2～4 を、Ex＝460 nm で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 4】 実施例 2～4 の励起スペクトルを示したものである。

【図 5】 実施例 2～4 の反射スペクトルを示したものである。

【図6】 実施例6及び7を、 $E_x = 400\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図7】 実施例6及び7を、 $E_x = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図8】 実施例6及び7の反射率を示す図である。

【図9】 実施例6及び7の励起スペクトルを示す図である。

【図10】 実施例9を、 $E_x = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図11】 本発明に係る発光装置1を示す図である。 10

【図12】 本発明に係る発光装置2を示す図である。

【図13】 本発明に係る発光装置2の発光スペクトルを示す図である。

【図14】 本発明に係る発光装置2の色度座標を示す図である。

【符号の説明】

P 1 原料のLを粉砕する。

P 2 原料のSiを粉砕する。

P 3 原料のLを、窒素雰囲気中で窒化する。

P 4 原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する。

P 5 Lの窒化物 L_3N_2 を粉砕する

P 6 窒化ケイ素 Si_3N_4 について、粉砕を行う。*

* P 7 Euの化合物 Eu_2O_3 について、粉砕を行う。

P 8 L_3N_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 を混合する。

P 9 L_3N_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。

P 10 $L_xSi_yN_z : Eu$ で表される蛍光体を得ることができる。

1 半導体発光素子

2 リード電極

3 絶縁封止材

4 導電性ワイヤ

5 パッケージ

6 リッド

7 透光性の窓部

8 本発明の蛍光体

11 サファイア基板

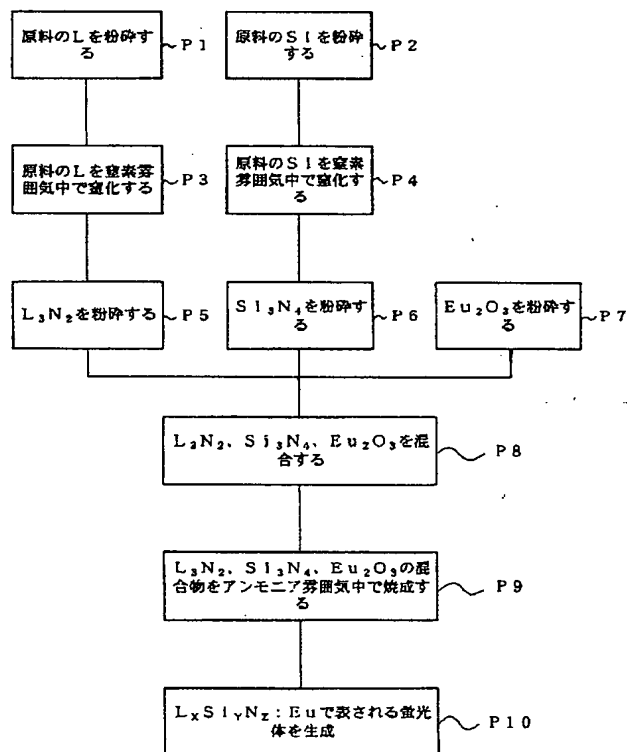
12 半導体層

13、13a、13b リードフレーム

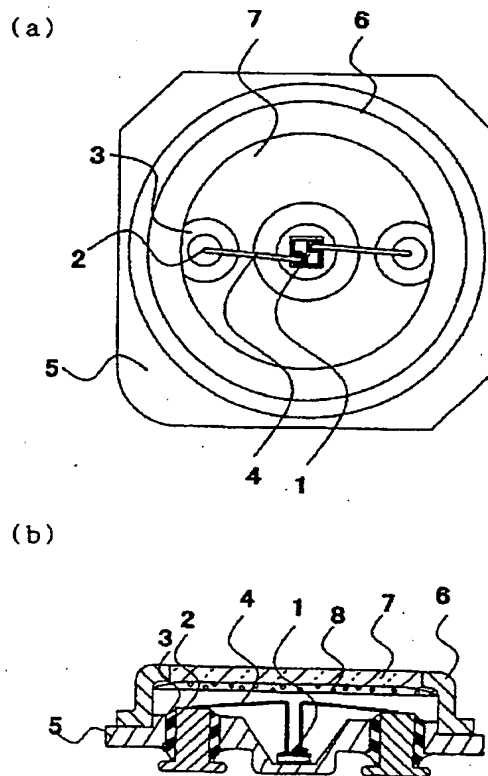
14 窒化物蛍光体8a

15 エポキシ樹脂

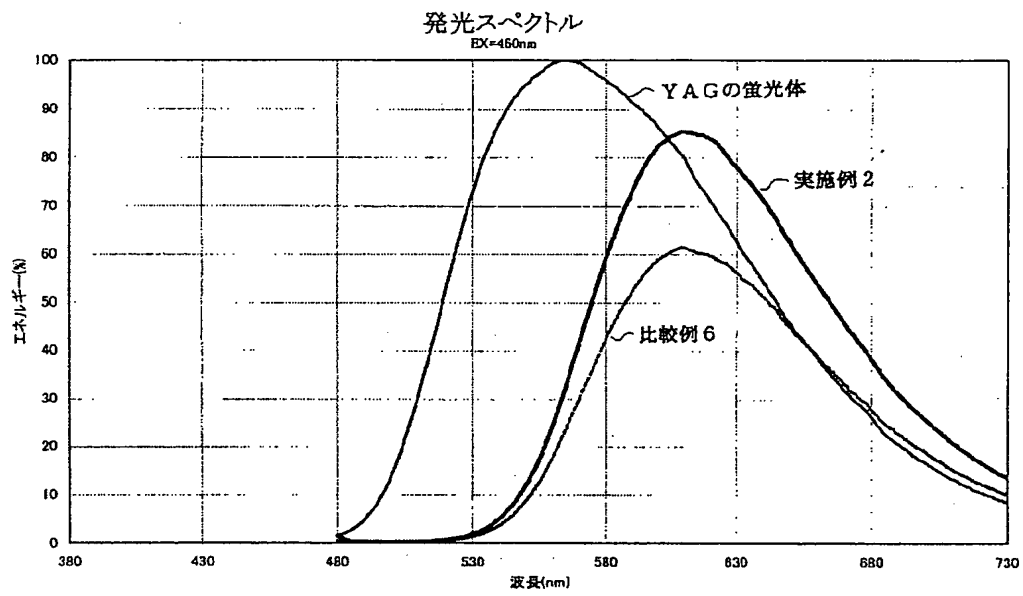
【図1】



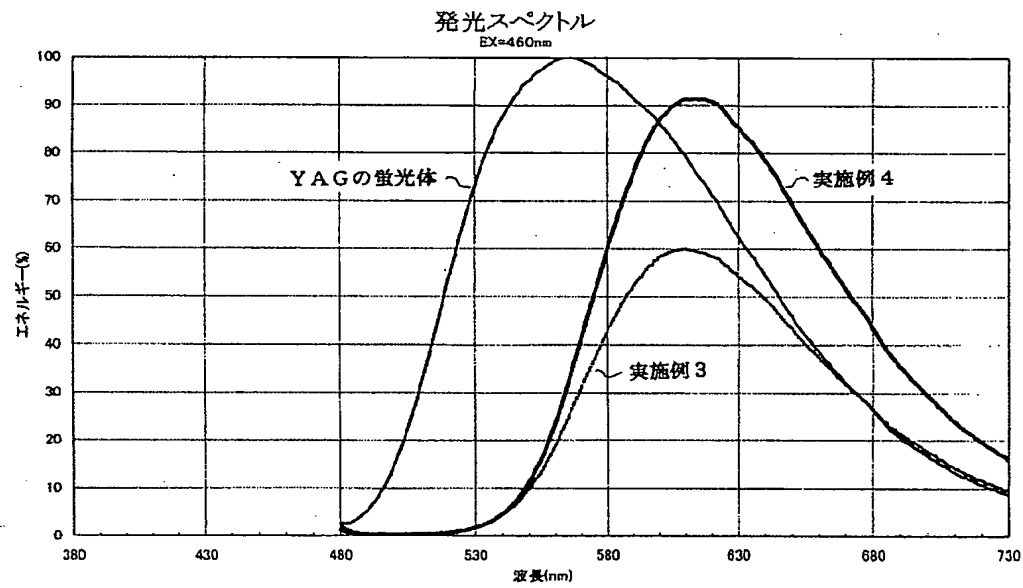
【図11】



【図2】

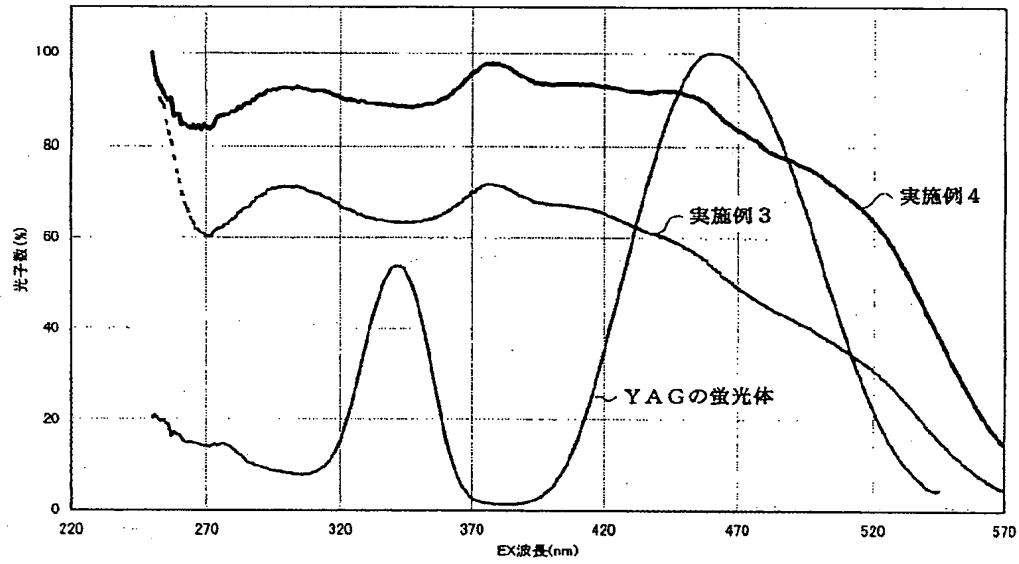


【図3】



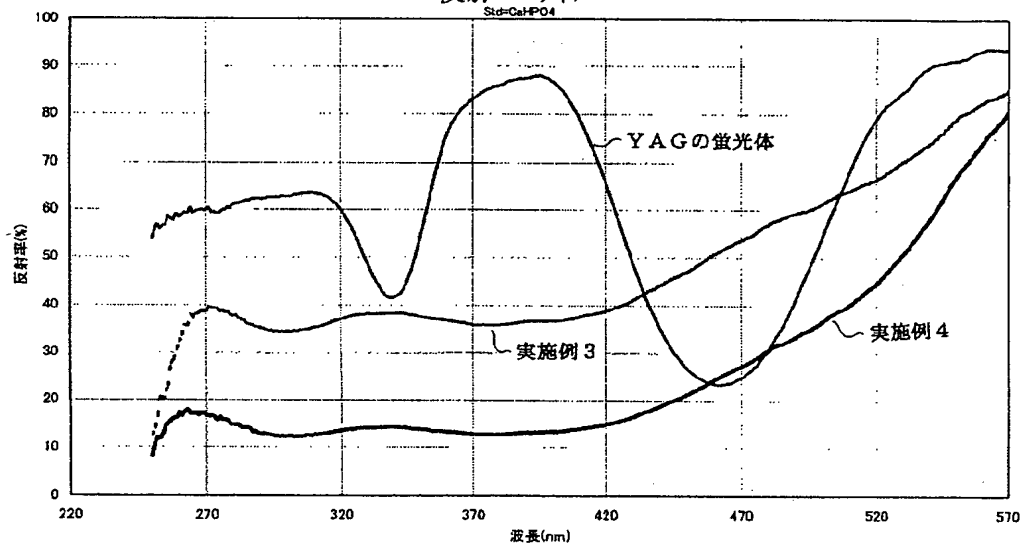
【図4】

励起スペクトル

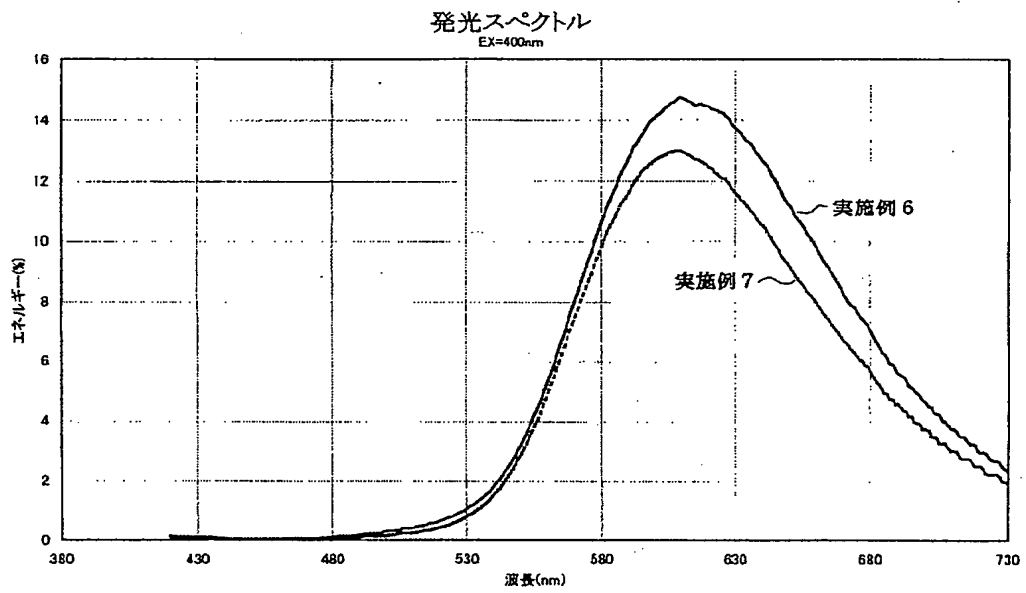


【図5】

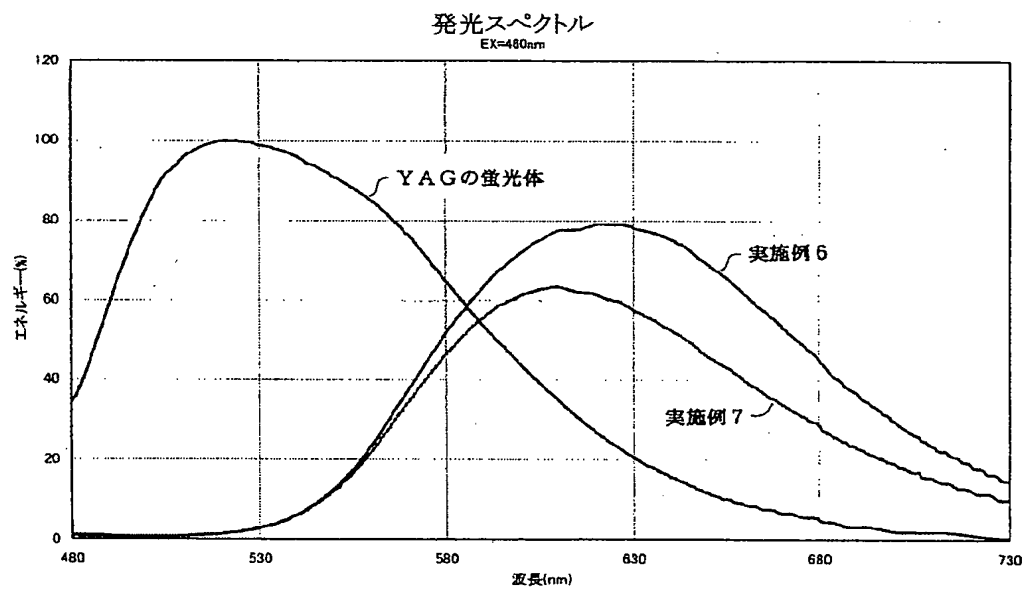
反射スペクトル



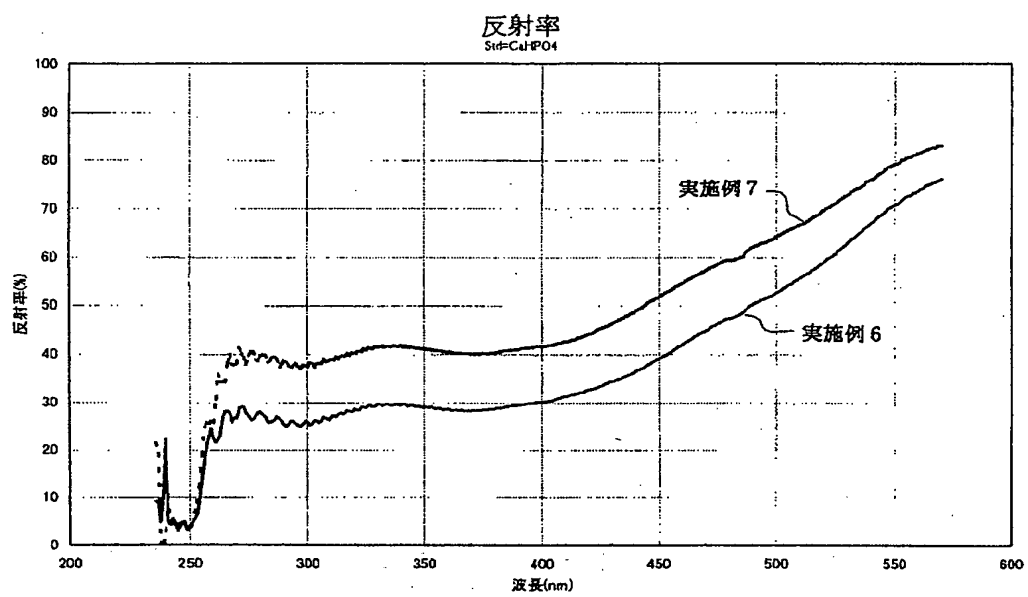
【図6】



【図7】

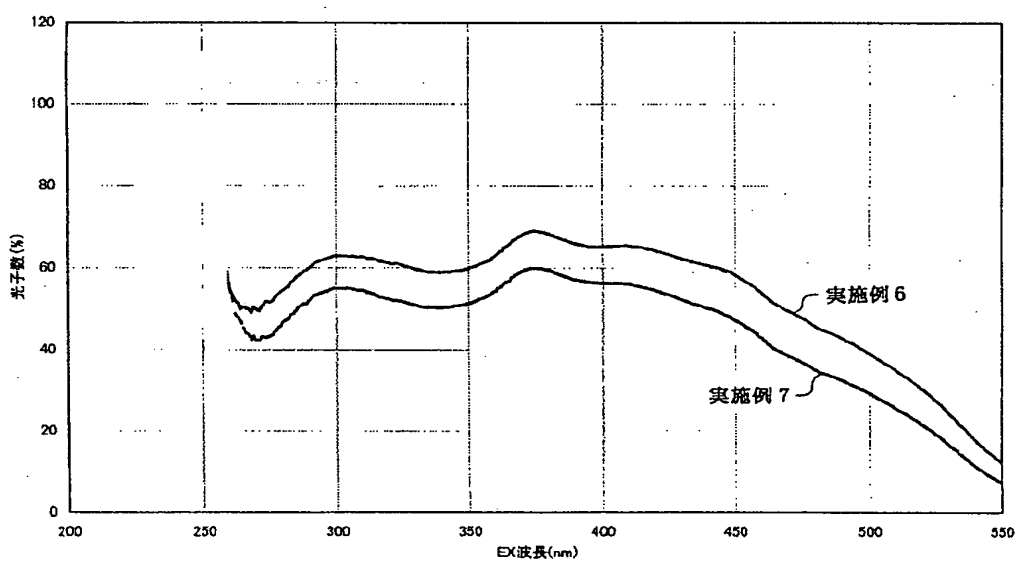


【図8】

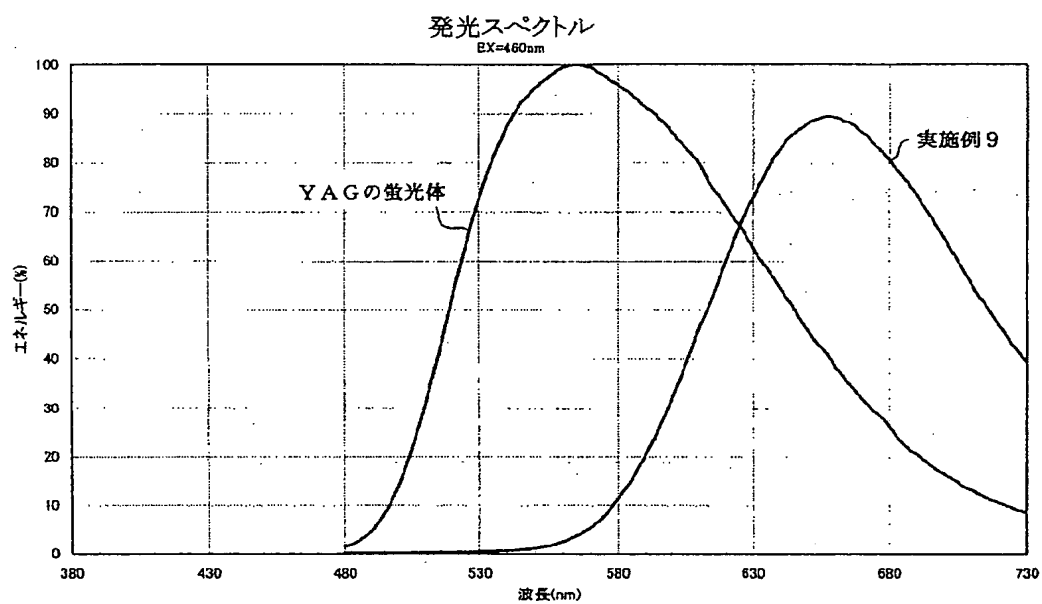


【図9】

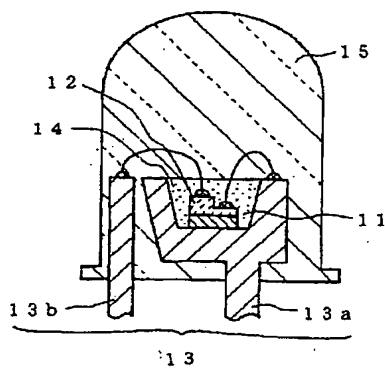
励起スペクトル



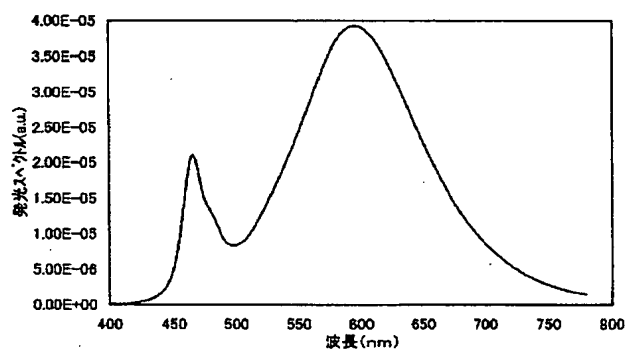
【図10】



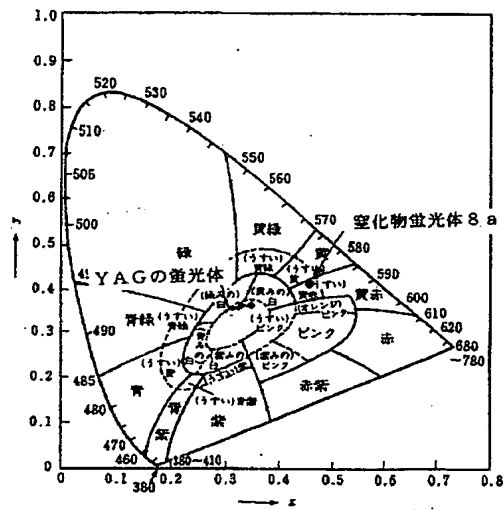
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H01L 33/00

識別記号

FI
H01L 33/00

テーマコード(参考)
N

Fターム(参考) 4H001 CA04 CF02 XA04 XA06 XA12
XA14 XA20 XA22 XA30 XA32
XA38 XA40 XA48 XA50 XA56
XA72 XA80 YA63
5F041 AA11 CA40 DA18 DA44 DA46
DA58

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年7月14日(2005.7.14)

【公開番号】特開2003-277746(P2003-277746A)

【公開日】平成15年10月2日(2003.10.2)

【出願番号】特願2002-80879(P2002-80879)

【国際特許分類第7版】

C O 9 K 11/08

C O 9 K 11/59

C O 9 K 11/66

C O 9 K 11/67

H O 1 L 33/00

【F I】

C O 9 K 11/08 B

C O 9 K 11/08 C

C O 9 K 11/59 C Q D

C O 9 K 11/66

C O 9 K 11/67

H O 1 L 33/00 N

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月11日(2004.11.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも窒素を含み、第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する窒化物蛍光体の製造方法であって、

前記窒化物蛍光体は、黄色から赤色領域にピーク波長を持つ第2の発光スペクトルを有しており、

アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項2】

Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するIV価の元素と、窒素元素と、賦活剤とを有し、第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する窒化物蛍光体の製造方法であって、

アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項3】

前記焼成は、窒化ホウ素材質のるつぼを用いて焼成を行っていることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項4】

前記焼成は、少なくとも二段階以上で焼成が行われることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項5】

前記焼成は、1200℃以上の温度で焼成が行われることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項6】

前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Z$ (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するIV価の元素である。Zは、賦活剤である。)であることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項7】

前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Z$ (Lは、Mg、Ca、Sr、Baからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素である。Mは、Siである。Zは、賦活剤である。)であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項8】

Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素の窒化物、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するIV価の元素の窒化物及び賦活剤を混合する工程を有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項9】

前記Zで表される賦活剤は、Euであることを特徴とする請求項6又は7に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項10】

前記Lと前記Zとは、 $L : Z = 1 : 0.001 \sim 1$ のモル比の関係を有することを特徴とする請求項6又は7に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項11】

請求項1乃至10の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体の製造方法によって製造されたことを特徴とする窒化物蛍光体。

【請求項12】

第1の発光スペクトルの光を発する半導体発光素子と、
少なくとも窒素を含み前記第1の発光スペクトルの光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルの光を発する窒化物蛍光体と、を有する発光装置であって、
前記窒化物蛍光体は、請求項11に記載の窒化物蛍光体であることを特徴とする発光装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蛍光表示管、ディスプレイ、PDP、CRT、FL、FED及び投写管等、特に、青色発光ダイオード又は紫外発光ダイオードを光源とする発光特性に極めて優れた白色の発光装置等々に使用される窒化物蛍光体及びその製造方法等に関する。また、本願発明に係る窒化物蛍光体を有する白色の発光装置は、店頭のディスプレイ用の照明、医療現

場用の照明などの蛍光灯に使用することができる他、携帯電話のバックライト、発光ダイオード（LED）の分野などにも応用することができる。

【0002】

【従来の技術】

公知の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られにくいため、やや黄色を帯びた白色に発光する発光装置となっていた。しかし、店頭のディスプレイ用の照明や医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた白色に発光する発光装置が、強く求められている。

青色発光ダイオードを光源に用いた白色に発光する蛍光体として、国際公開番号01/40403（以下、「引用文献」という。）が、すでに知られている。この蛍光体は、 $M_x Si_y N_z : Eu$ （ M は、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn のグループからなるアルカリ土類金属を少なくとも1つ以上含有する。 Z は、 $Z = 2/3 X + 4/3 Y$ で表される）で表される組成を有する蛍光体である。この蛍光体は、可視光領域における250nm～450nmの短波長を吸収し、450nm～500nm以上の波長で強く反射する。従って、この蛍光体は可視光の藍色、青色から青緑色の短波長を吸収するため、緑色、黄色、赤色などの波長側で強く反射する。この特性を利用して、たとえば青色発光ダイオードと組み合わせることにより、やや赤みを帯びた白色光が得られるという性質を持つ。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記引用文献に係る発明の蛍光体は、有用な発光特性を有するものの、製造しにくいという欠点がある。また、発光輝度が低いという欠点がある。上記引用文献の出願明細書に記載されている実施例に従って、ほぼ同一条件下で数回、試験を行った。発明の実施の形態に記載する表1に、試験結果を示す。

試験1は引用文献に基づき、配合、焼成を行った結果である。 $Ca_3 N_2$ 、 $Si_3 N_4$ 、 $Eu_2 O_3$ の配合比は、 $Ca_3 N_2 : Si_3 N_4 : Eu_2 O_3 = 2 : 5 : 0.2$ である。この配合比により、水素（3.75%）及び窒素（4001/h）の混合気体雰囲気下、1200℃～1400℃（引用文献では、1300℃～1575℃）で焼成を行った。他の試験操作、焼成条件は引用文献と同様である。この試験1より製造された蛍光体は肉眼で観察したところ、一部のみしか発光していなかった。また、試験1より製造された蛍光体の輝度は低く、発光ダイオードと組み合わせて発光させるには不十分であった。

以上に鑑みて、本発明は、第1の発光スペクトルを有する光の一部を吸収して、第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する発光輝度の高い蛍光体の製造方法を提供すること、具体的には、光源に紫外から青色領域にピーク波長を持つ発光スペクトルを有する発光ダイオードを使用し、該発光ダイオードからの光を吸収して、黄色から赤色に発光する発光特性の優れた蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。また、歩留りが極めて高く高輝度の発光特性を示す蛍光体の安定した製品の提供を図ること、及び、製造効率の良好な製造方法を提供することを目的とする。さらに、青色発光ダイオードと該蛍光体とを組み合わせることで白色に発光する発光装置を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、少なくとも窒素を含み、第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する窒化物蛍光体の製造方法であって、前記窒化物蛍光体は、黄色から赤色領域にピーク波長を持つ第2の発光スペクトルを有しており、アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法に関する。

公知の蛍光体の製造方法は、よく精製された母体、賦活剤などの原料を混合した後、モリブデンるつぽに入れ、炉中で焼成する工程を経る。本発明は、この公知の蛍光体の製造方法と、ほぼ同一の工程を経ることができるが、異なる工程を経ることもできる。

引用文献では、焼成の工程を水素（3．75％）及び窒素（4001/h）の混合気体雰囲気下で行っているが、本発明はアンモニア雰囲気中で行っている。本発明に係る製造方法を用いることにより、歩留りが極めて高く高輝度の発光特性を示す蛍光体を得ることが可能である。

比較例と本発明の実施例との比較結果を表2（発明の実施の形態で詳述する。）に示す。表2では比較例と本発明の実施例とを、焼成の工程を除いて、同一条件で焼成を行っている。比較例は水素及び窒素雰囲気中で焼成を行い、本発明の実施例はアンモニア雰囲気中で焼成を行っている。その結果、比較例に対して本発明の実施例の輝度は18％も高い。この18％もの輝度の向上があったことは、極めて優れた効果を示し、技術的意義がある。また、エネルギー効率が17．6％も向上している。さらに、量子効率が20．7％向上している。これらの結果から、本発明に係る製造工程を経ることにより、歩留りが極めて高く高輝度の発光特性を示す蛍光体の安定した製品の供給を図ることができ、また、製造効率の極めて良好な窒化物蛍光体の製造方法を提供することができることが証明された。さらに、温度特性の極めて良好な窒化物蛍光体を提供することができる。

【0005】

前記焼成は1200℃以上の温度で焼成が行われることが好ましい。特に焼成の工程は1200℃～1600℃の範囲の温度条件で焼成を行うことが好ましい。より好ましくは1200℃～1400℃の範囲である。焼成の工程は1200℃～1400℃の範囲で、数時間焼成を行う1段階の焼成工程を経ることが好ましいが、700℃～1000℃で数時間、第1の焼成を行い、さらに、昇温を行い1200℃～1400℃で数時間、第2の焼成を行う2段階の焼成工程を経ることもできる。

前記窒化物蛍光体は、黄色から赤色領域にピーク波長を持つ第2の発光スペクトルを有していることが好ましい。これにより、青色発光ダイオードと黄色から赤色に発光する蛍光体と組み合わせて白色に発光する発光装置を製造することができるからである。より好ましくは580nm～630nmの波長を示す黄色から赤色領域にピーク波長を持つ第2の発光スペクトルを有していることが好ましい。

【0006】

前記焼成は、窒化ホウ素材質のるつぼを用いて焼成を行っていることが好ましい。引用文献では、モリブデンるつぼを使用している。モリブデンるつぼは、発光を阻害したり、反応系を阻害したりするおそれがある。一方、本発明における窒化ホウ素るつぼを使用する場合は、発光を阻害したり反応系を阻害したりすることがないため、極めて高純度の窒化物蛍光体を製造することができるからである。また、窒化ホウ素るつぼは、水素窒素中では、分解するため、引用文献の合成方法では、使用することができない。

【0007】

前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Z$ （Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するIV価の元素である。Zは、賦活剤である。）を少なくとも含有することが好ましい。これにより高輝度、高エネルギー効率、高量子効率の窒化物蛍光体を提供することができる。窒化物蛍光体中は、 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Z$ で表される基本構成元素の他に、原料中に含まれる不純物も残存する。例えば、Co、Mo、Ni、Cu、Feなどである。これらの不純物は、発光輝度を低下させたり、賦活剤の活性を阻害したりする原因にもなるため、できるだけ系外に除去することが好ましい。

【0008】

前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Z$ （Lは、Mg、Ca、Sr、Baからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素である。Mは、Siである。Zは、賦活剤である。）を少なくとも含有することが好ましい。この窒化物蛍光体は、第1の発光スペクトルのピーク波長に400nm～460nmの波長を有する青色発光ダイオードを使用して、本発明に係る窒化物蛍光体に照射すると560nm

～680nm付近にピーク波長を有し、白色に発光する蛍光体を製造することができるからである。

【0009】

Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素の窒化物、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するIV価の元素の窒化物及び賦活剤を混合する工程を有していることが好ましい。これにより歩留りが極めて少なく、製造効率の極めて良好な窒化物蛍光体を製造することができるからである。該混合する工程は、焼成前に行うことが好ましいが、焼成中、焼成後に混合し再焼成してもよい。原料または合成中間体であるII価の元素の窒化物、IV価の元素の窒化物及び賦活剤の配合比率が、II価の元素：IV価の元素：賦活剤Z＝1.80～2.20：4～6：0.01～0.10であることが好ましい。これにより、より均一な蛍光体を得ることが可能である。

【0010】

前記Zで表される賦活剤は、Euであることが好ましい。 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)}$ ：Zで表される基本構成元素の賦活剤にEuを用いることにより、250nm～480nm付近にピーク波長を持つ第1の発光スペクトルを吸収するからである。この吸収により第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有することができるからである。特に、青色発光ダイオードと本発明の窒化物蛍光体とを組み合わせることにより、白色に発光する発光装置を提供することができる。

【0011】

前記Lと前記Zとは、L：Z＝1：0.001～1のモル比の関係を有することが好ましい。 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)}$ ：Zで表される基本構成元素中のZの配合割合を上記範囲にすることにより、高輝度の窒化物蛍光体を得ることができる。また、温度特性が良好な窒化物蛍光体を提供することができる。より好ましくはL：Z＝1：0.003～0.05のモル比の関係である。この範囲の時に、高輝度で、温度特性の良好な窒化物蛍光体を提供することができるからである。また、原料のEuの化合物が高価であるため、Euの化合物の配合比率を減少することにより、より低廉な蛍光体を製造することが可能である。

【0012】

本発明は、前記窒化物蛍光体の製造方法によって製造された窒化物蛍光体に関する。これにより高輝度、高エネルギー効率、高量子効率などの発光特性を示す窒化物蛍光体を提供することができる。また、温度特性の極めて良好な窒化物蛍光体を提供することができる。

【0013】

本発明は、第1の発光スペクトルの光を発する半導体発光素子と、少なくとも窒素を含み前記第1の発光スペクトルの光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルの光を発する窒化物蛍光体と、を有する発光装置であって、前記窒化物蛍光体は、前記窒化物蛍光体である発光装置に関する。これにより半導体発光素子と、発光特性の極めて優れた蛍光体とを組み合わせることにより、青色、緑色、赤色の他、種々の色を発光することができる発光装置を提供することができる。特に市場の要望が大きい、やや赤みを帯びた白色に発光する発光装置を提供することができる。

【0014】

本発明の窒化物蛍光体の一例であるアルカリ土類金属系窒化ケイ素蛍光体は、可視光領域における250nm～450nmの短波長の光を吸収し、580nm～650nmの長波長にて発光が行われる。たとえば、青色発光ダイオードを、本発明のアルカリ土類金属系窒化ケイ素蛍光体に照射することにより、やや赤みを帯びた白色の発光装置を製造することができる。青色発光ダイオードとして、公知の $Y_3Al_5O_{12}$ 蛍光体を用いると、青色領域の可視光と、黄色～橙色領域の可視光とが、組み合わせられて、白色領域の可視光を供給することができる。

【0015】

以上のことから、本発明は、高輝度、高エネルギー効率、高量子効率などの発光特性の優れた窒化物蛍光体およびその製造方法を提供すること、また、発光が常に行われる安定した発光装置を提供すること、及び、製造効率の良好な窒化物蛍光体の製造方法を提供することが可能であるという技術的意義を有する。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る窒化物蛍光体及びその製造方法、発光装置を、発明の実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。相対的に比較するため、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光物質（以下、YAGという。）を用いる。

【0017】

まず、図1を用いて、本発明に係る窒化物蛍光体およびその製造方法を説明する。

原料のLを粉砕する（P1）。原料のLは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するII価の元素である。特に、原料のLは、Be、Mg、Ca、Sr、Baのグループからなるアルカリ土類金属が好ましく、さらにアルカリ土類金属単体が好ましいが、2以上含有するものでもよい。原料のLはイミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。原料のLは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られたアルカリ土類金属は、平均粒径が約0.1μmから15μmであることが好ましいが、この範囲に限定されない。Lの純度は2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属のL、金属のM、金属の賦活剤のうち少なくとも1以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

【0018】

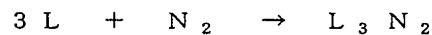
原料のSiを粉砕する（P2）。基本構成元素 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)}$ ：ZのMは、C、Si、Ge、Snからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するIV価の元素である。原料のMはイミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。Mのうち、安価で扱いやすいため、Siを用いて製造方法を説明するが、これに限定されない。Si、Si₃N₄、Si(NH₂)₂なども使用することができる。Siも、原料のLと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。Siの純度は、3N以上であることが好ましい。

【0019】

次に、原料のLを窒素雰囲気中で窒化する（P3）。この反応式を、[化1]に示す。

【0020】

[化1]



【0021】

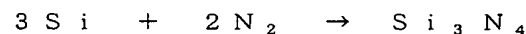
II価のLを、窒素雰囲気中、600℃～900℃、約5時間、窒化する。これにより、Lの窒化物を得ることができる。Lの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のもの（高純度化学製）も使用することができる。

【0022】

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する（P4）。この反応式を、[化2]に示す。

【0023】

[化2]



【0024】

ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800℃～1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のもの（宇部製）も使用することができる。

【0025】

Lの窒化物 L_3N_2 を粉碎する(P5)。Lの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。

【0026】

同様に、窒化ケイ素 Si_3N_4 についても、粉碎を行う(P6)。

また、同様に、Euの化合物 Eu_2O_3 も、粉碎を行う(P7)。基本構成元素 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$ ：ZのZは賦活剤であり、Eu、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Pr、Sm、Tm、Ho、Erからなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含有する。Zのうち、赤色領域で発光を行うEuを用いて本発明に係る製造方法を説明するが、これに限定されない。Euの化合物として酸化ユウロピウムを使用するが、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料のZはイミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは高純度のものが好ましいが、市販のもの(信越製)も使用することができる。粉碎後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素、及び酸化ユウロピウムの平均粒径は、約0.1 μm から15 μm であることが好ましい。

【0027】

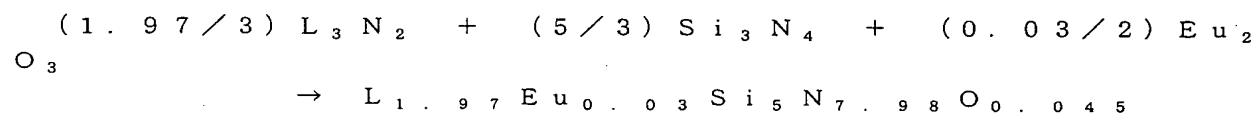
上記粉碎を行った後、 L_3N_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 を混合する(P8)。これらの混合物は酸化されやすいため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

【0028】

最後に、 L_3N_2 、 Si_3N_4 、 Eu_2O_3 の混合物をアンモニア雰囲気中で焼成する(P9)。焼成により、目的とする $L_xSi_yN_z$ ：Euで表される蛍光体を得ることができた(P10)。この焼成による反応式を、[化3]に示す。

【0029】

[化3]



【0030】

ただし、目的とする蛍光体の組成を変更することにより、各混合物の配合比率は適宜変更することができる。[化3]において、酸素が本発明に係る窒化物蛍光体に含有されているが、本発明の目的を達成することができるため、窒化物蛍光体には基本構成元素 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$ ：Zを含有していれば良い。

【0031】

焼成は管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は1200℃から1600℃の範囲で焼成を行うことができるが、好ましくは、1200℃から1400℃の焼成温度が好ましい。窒化ホウ素(BN)材質のるつぼ、ボートを使用することが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぼの他に、アルミナ(Al_2O_3)材質のるつぼを使用することもできる。アルミナ材質のるつぼを使用した場合でも、アンモニア雰囲気中で、発光を阻害することがないからである。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【0032】

以下、本発明に係る窒化物蛍光体、 $L_xSi_yN_z$ ：Eu、本発明に係る窒化物蛍光体の製造方法において、その合成中間体であるLの窒化物、Mの窒化物、Zの化合物について説明する。Lの窒化物として窒化アルカリ土類金属、Mの窒化物として窒化ケイ素、Zの化合物として酸化ユウロピウムを例に挙げて説明するがこれに限定されない。

本発明の窒化物蛍光体のZは希土類元素であるユウロピウムEuを発光中心とする。ユウロピウムは主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の窒化物蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を賦活剤として用いる。 Eu^{2+} は酸化されやすく、3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 からOを系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロ

ピウムを用いることが好ましい。

【0033】

原料のI I 価のLも酸化されやすい。たとえば、市販のCaメタルでは、Oが0.66%、Nが0.01%含有されている。このCaメタルを製造工程において、窒化するため、市販（高純度化学製）の窒化カルシウム Ca_3N_2 を購入し、O及びNを測定したところ、Oが1.46%、Nが16.98%であったが、開封後、再度密閉して2週間静置したところ、Oが6.80%、Nが13.20%と変化していた。また、別の市販の窒化カルシウム Ca_3N_2 では、Oが26.25%、Nが6.54%であった。このOは不純物となり、発光劣化を引き起こすため、極力、系外へ除去することが好ましい。このため800℃で、8時間、窒素雰囲気中で、カルシウムの窒化を行った。この結果、窒化カルシウム中のOを0.67%まで減少させたものが得られた。このときの窒化カルシウム中のNは15.92%であった。

【0034】

【比較例】

以下、本発明の特徴を明確にするため、公知のアルカリ土類金属系窒化ケイ素蛍光体 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ を製造し、測定を行った。試験結果を、表1に示す。

【0035】

【表1】

		原料				結果		備考
		基本構成元素	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	焼成パターン	雰囲気	形状	体色	
比較例1		$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	2/5/0.2	1段階 1400°C×5h	H_2/N_2	るつぼ	橙色(一部)	目視発光 (365nm) 橙色(一部)
比較例2		$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	1.8/5/0.2	1段階 1400°C×5h	H_2/N_2	ポート	白色	発光せず 増量、酸化されている
比較例3		$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	1.8/5/0.2	1段階 1400°C×5h	H_2/N_2	るつぼ	黄色(一部)	黄色(一部) 表面のみ発光
比較例4		$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	4/5/0.2	1段階 1400°C×5h	H_2/N_2	るつぼ	橙色(一部)	橙色(一部) 増量、酸化されている
比較例5		$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	1.8/5/0.2	1段階 1400°C×5h	H_2	るつぼ	白色	発光せず

【 0 0 3 6 】

比較例1は公知の蛍光体 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ である。原料の窒化カルシウム Ca_3

N_2 、窒化ケイ素 Si_3N_4 、酸化ユウロピウム Eu_2O_3 の配合比率は $Ca : Si : Eu = 4 : 5 : 0.2$ である。この3化合物原料をBNるつぼに入れ、 $1400^\circ C$ 、水素／窒素雰囲気下、小型炉で5時間、焼成を行った。温度は室温から5時間かけて $1400^\circ C$ まで徐々に加熱し、 $1400^\circ C$ で5時間焼成を行った後、さらに5時間かけて室温まで徐々に冷却を行った。この結果、体色が橙色、発光も橙色の蛍光体粉末が得られたが、肉眼観察を行ったところ、発光輝度が極めて低かった。

比較例2～5について、炉、焼成温度、雰囲気、形状の焼成の条件を変えて、焼成を行った。比較例2～4は水素／窒素雰囲気下で焼成を行っている。比較例2～4の条件下で得られた窒化物蛍光体は、肉眼観察で極めて発光輝度が低かった。比較例5では水素雰囲気中で焼成を行ったが、肉眼観察で発光が行われていなかった。これらの試験を繰り返した場合でも、同様の試験結果が得られた。

【0037】

<比較試験>

本発明の作用効果を明確にするため、雰囲気の違い以外は、同条件で焼成を行った。その結果を表2及び表3に示す。図2は、実施例2及び比較例6を、 $Ex = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【0038】

【表2】

		原料								結果			
		基本構成元素	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	Ca ₃ N ₂	Si ₃ N ₄	Eu ₂ O ₃	焼成パターン	雰囲気	ガス流量	仕込量	収量	体色	目視発光 (365nm)
比較例6		Ca ₂ Si ₆ N ₈ :Eu	1.97/5/0.03	2.89	6.95	0.16	2段階 800℃×3h、 1350℃×5h	H ₂ /N ₂	0.1/3	10.00	9.05	橙色	橙色
実施例1		Ca ₂ Si ₆ N ₈ :Eu	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	2段階 800℃×3h、 1350℃×5h	NH ₃	1	50.01	49.10	橙色	橙色
実施例2		Ca ₂ Si ₅ N ₆ :Eu	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79	1段階 1350℃×5h	NH ₃	1	50.01	49.10	橙色	橙色

【表 3】

	発光特性 (460nm)						温度特性		
	色調 X	色調 y	輝度 (%)	エネルギー効率 (%)	量子効率 (%)		100°C	200°C	300°C
比較例6	0.598	0.401	59.9	57.1	57.3		93.3	62.8	18.2
実施例1	0.597	0.400	77.9	74.7	78.0		97.7	70.6	22.6
実施例2	0.598	0.400	82.0	78.8	79.1		93.7	67.1	23.5

【0040】

実施例1及び比較例6は原料の窒化カルシウム Ca_3N_2 、窒化ケイ素 Si_3N_4 、酸化ユウロピウム Eu_2O_3 の配合比率は $\text{Ca}:\text{Si}:\text{Eu}=1.97:5:0.03$ である。この3化合物原料をBNるつぼに入れ、室温から徐々に昇温を行い約 800°C で3時間焼成を行い、さらに徐々に昇温を行い約 1350°C で5時間焼成を行い、焼成後、ゆっくりと5時間をかけて室温まで冷却した。比較例6は水素／窒素雰囲気中で焼成を行った。実施例1のアンモニアの流量を1とした場合に、比較例6の水素／窒素の流量は、水素：窒素 $=0.1:3$ の割合である。一方、実施例1はアンモニア雰囲気中で焼成を行った。

表及び図から明らかなように、比較例6の発光輝度は 59.9% であるのに対し、実施例1の発光輝度は 77.9% と、 18% も発光輝度が向上した。この発光輝度の違いは発光効率の観点から極めて重要な意義を持つ。比較例6のエネルギー効率は 57.1% であるのに対し、実施例1のエネルギー効率は 74.7% と、 17.6% も向上した。さらに、比較例6の量子効率は 57.3% であるのに対し、実施例1の量子効率は 78.0% と、 20.7% も向上した。このように雰囲気を変えることにより極めて顕著な発光特性を得ることができた。こうした発光特性の向上は、より鮮やかな白色に発光する発光材料を提供することができる。また、発光特性の向上は、エネルギー効率を高めるため、省電力化も図ることができる。

【0041】

さらに実施例2では、実施例1と比較して焼成パターンの違い以外は、同条件で焼成を行った。実施例2の焼成パターンは室温から徐々に昇温を行い約 1350°C で5時間焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。このとき発光輝度は 82.0% と、比較例6と比べて 22.1% も向上した。また、エネルギー効率は 78.8% と、比較例6と比べて 21.7% も向上した。さらに、量子効率は 79.1% と、比較例6と比べて 21.8% も向上した。さらに、室温を 100 として被測定ロットの相対輝度変化で温度特性を見てみると、比較例6では温度 200°C では 62.8 であるのに対し、実施例2は同温度で 67.1 と、高い数値を示した。また 300°C では、比較例6の 18.2 に対し、実施例2の 23.5 と、高い数値を示した。この温度特性は、発光素子の表面に該窒化物蛍光体を設けたとき、窒化物蛍光体の組成が変化せずに高い発光特性を示しているかを表すものであり、温度特性が高いものほど安定であることを示している。表の結果から本発明に係る窒化物蛍光体の方が、比較例6よりも温度特性が良好であり、信頼性が高いことが明確である。このように、比較例6と比べて極めて顕著な発光特性を示した。これにより従来解決されていなかった発光特性の向上を、極めて容易に図ることができる。

【0042】

<実施例2～4>

表4及び表5は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例2～4を示す。また、図3乃至5は、実施例2～4の発光特性を示したものである。図3は、実施例2～4を、 $\text{Ex}=460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図4は、実施例2～4の励起スペクトルを示したものである。図5は、実施例2～4の反射スペクトルを示したものである。

【0043】

【表4】

	基本構成元素	原料			結果	
		原料混合比 (Ca/Si/Eu)	焼成パターン	雰囲気	中心粒径 (Dm/σlog)	中心粒径(USあり) (Dm/σlog)
実施例2	Ca _{1.85} Si ₅ N ₈ ·Eu _{0.15}	1.85/5/0.15	1段階 1350°C×5h	NH ₃	5.33/0.410	4.69/0.378
実施例3	Ca _{1.995} Si ₅ N ₈ ·Eu _{0.005}	1.995/5/0.005	1段階 1350°C×5h	NH ₃	5.61/0.412	4.31/0.415
実施例4	Ca _{1.97} Si ₅ N ₈ ·Eu _{0.03}	1.97/5/0.03	1段階 1350°C×5h	NH ₃	5.13/0.366	4.67/0.419

【表 5】

	発光特性 (460nm)						温度特性		
	色調 X	色調 Y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)		100°C	200°C	300°C
実施例2	0.598	0.400	82.0	79.1	612		93.7	67.1	23.5
実施例3	0.593	0.404	59.0	55.1	610		99.8	81.1	37.1
実施例4	0.603	0.395	84.4	84.6	614		92.9	56.1	12.5

【0045】

実施例2～4は、本発明に係る窒化物蛍光体 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Z$ の化学的特性や物理的特性を調べた結果である。窒化物蛍光体 $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Z$ には、 $(Ca_{1-t} Eu_t)_2 Si_5 N_8$ である。実施例2～4は賦活剤ZにEuを用いており、該Euの配合割合tを変更したものである。実施例2は0.015、実施例3は0.005、実施例4は0.03のEuを含有している。焼成条件は、実施例2と同様で、室温から徐々に昇温を行い約1350℃で5時間焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。

実施例2は、実施例3とを比較すると温度特性が高いことが明確である。一般に使用されている発光素子は100℃～150℃の温度範囲まで温度上昇するため、発光素子の表面に窒化物蛍光体を形成しようとする場合は、該温度範囲で安定であることが好ましい。その観点から実施例3は、極めて温度特性が良好であるため、優れた技術的意義を有する。

実施例4は、実施例2と比較すると発光輝度が高く、量子効率も高い。従って、実施例4は、極めて良好な発光特性を示す。

【0046】

<実施例5～7>

表6は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例5～7を示す。

【0047】

【表6】

	基本構成元素	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	焼成パターン	雰囲気	形状	体色	目視発光 (365nm)
実施例5	$\text{Ca}_{1.8}\text{Si}_9\text{N}_8\text{Eu}_{0.2}$	1.8/5/0.2	1段階 1350°C × 5h	NH_3	BNボート	橙色	橙色
実施例6	$\text{Ca}_{1.96}\text{Si}_9\text{N}_8\text{Eu}_{0.04}$	1.96/5/0.04	1段階 1350°C × 5h	NH_3	BNボート	橙色	橙色
実施例7	$\text{Ca}_{1.98}\text{Si}_9\text{N}_8\text{Eu}_{0.02}$	1.98/5/0.02	1段階 1350°C × 5h	NH_3	BNボート	橙色	橙色

実施例 5 は $\text{Ca}_{1.8}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.2}$ である。原料の窒化カルシウム Ca_3N_2 、窒化ケイ素 Si_3N_4 、酸化ユウロピウム Eu_2O_3 の配合比率は $\text{Ca}:\text{Si}:\text{Eu}=1.8:5:0.2$ である。

Ca_3N_2 (高純度化学製)	1.284 g
Si_3N_4 (宇部製)	3.376 g
Eu_2O_3 (信越製)	0.339 g

この 3 化合物原料を BN るつばに入れ、 1200°C から 1350°C 、アンモニア雰囲気下、管状炉で 5 時間焼成を行った。温度は室温から 5 時間かけて 1350°C まで徐々に加熱し、5 時間焼成を行った後、さらに 5 時間かけて室温まで徐々に冷却を行った。アンモニアガスは、 $21/\text{min}$ の割合で終始流し続けた。この結果、体色が橙色、発光も橙色の窒化物蛍光体粉末が得られた。この蛍光体粉末は肉眼観察において、蛍光体粉末全体が、橙色に発光している。このように、蛍光体全体が均一に発光が行われているため、製造効率の向上、安定した窒化物蛍光体の提供、製造コストの低廉を図ることができる。

【0049】

実施例 6 は蛍光体 $\text{Ca}_{1.96}\text{Eu}_{0.04}\text{Si}_5\text{N}_8$ である。原料の窒化カルシウム Ca_3N_2 、窒化ケイ素 Si_3N_4 、酸化ユウロピウム Eu_2O_3 の配合比率は $\text{Ca}:\text{Si}:\text{Eu}=1.96:5:0.04$ である。

Ca_3N_2 (高純度化学製)	2.888 g
Si_3N_4 (宇部製)	6.971 g
Eu_2O_3 (信越製)	0.140 g

この 3 化合物原料も、実施例 5 と同様の試験方法で焼成を行った。この結果、実施例 5 と同様、体色が橙色、発光も橙色の蛍光体粉末が得られた。

【0050】

実施例 7 は、蛍光体 $\text{Ca}_{1.985}\text{Eu}_{0.015}\text{Si}_5\text{N}_8$ である。原料の窒化カルシウム Ca_3N_2 、窒化ケイ素 Si_3N_4 、酸化ユウロピウム Eu_2O_3 の配合比率は $\text{Ca}:\text{Si}:\text{Eu}=1.98:5:0.02$ である。

Ca_3N_2 (高純度化学製)	2.930 g
Si_3N_4 (宇部製)	7.000 g
Eu_2O_3 (信越製)	0.070 g

この 3 化合物原料も、実施例 5 と同様の試験方法で焼成を行った。この結果、実施例 5 と同様、体色が橙色、発光も橙色の蛍光体粉末が得られた。また本実施例 7 により得られた窒化物蛍光体は、肉眼観察において、発光輝度が比較例よりも向上していた。さらに、本実施例 7 により得られた蛍光体は、実施例 6 とほぼ同様の、発光輝度を示した。

【0051】

<実施例 6 及び 7 により得られた蛍光体の測定結果>

代表例として実施例 6 及び 7 の窒化物蛍光体の測定を行った。試験結果を、図 6 から図 9 に示す。図 6 は、実施例 6 及び 7 を、 $\text{Ex}=400\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 7 は、実施例 6 及び 7 を、 $\text{Ex}=460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 8 は、実施例 6 及び 7 の反射率を示す図である。図 9 は、実施例 6 及び 7 の励起スペクトルを示す図である。

【0052】

波長 400nm の可視光領域の光を、実施例 6 及び 7 の窒化物蛍光体に照射した。図 6 において、実施例 6 及び 7 の窒化物蛍光体は 610nm で最も発光している。

波長 460nm の可視光領域の光を、実施例 6 及び 7 の窒化物蛍光体に照射した。図 7 において、実施例 6 は 620nm で最も発光し、実施例 7 は 610nm で最も発光している。このように、実施例 7 に対し実施例 6 は、長波長側にシフトしていることから、より赤色に発光する。この 460nm は、公知の青色発光ダイオードの発光波長のうち、最も発光輝度の高い波長であるため、青色光と黄色ー赤色の光と組み合わせることにより、やや赤みを帯びた白色の発光装置を製造することができる。反射率は、実施例 7 の窒化物蛍光体の方が、実施例 6 の窒化物蛍光体よりも高反射特性を示す。実施例 6 及び 7 のいずれ

の窒化物蛍光体も、可視光領域の短波長側の光は、吸収している。励起スペクトルは、実施例 6 の窒化物蛍光体の方が、実施例 7 の窒化物蛍光体よりも、高い励起スペクトルを示す。

この図 6 ～ 9 より、黄色－赤色可視光領域での発光が確認された。

【 0 0 5 3 】

< 実施例 8 及び 9 >

実施例 8 は、蛍光体 $\text{Sr}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_5\text{N}_8$ である。原料の窒化ストロンチウム Sr_3N_2 、窒化ケイ素 Si_3N_4 、酸化ユウロピウム Eu_2O_3 の配合比率は $\text{Sr} : \text{Si} : \text{Eu} = 1.97 : 5 : 0.03$ である。この 3 化合物原料を BN るつぼに入れ、管状炉で $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で 3 時間焼成し、その後、 $1250^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ で 5 時間焼成を行い、5 時間かけて室温まで徐々に冷却を行った。アンモニアガスは、 1 l/min の割合で終始流し続けた。この結果、体色がピンク、 365 nm の光照射を行うと、肉眼でピンクに発光している窒化物蛍光体を得られた。実施例 8 の窒化物蛍光体の 200°C における温度特性は 87.7% と極めて高い温度特性を示している。表 7 及び表 8 は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例 8 及び 9 を示す。

【 0 0 5 4 】

【 表 7 】

		原料					結果	
		基本構成元素	原料混合比	焼成パターン	雰囲気	形状	原料(g)	体色
実施例8		$\text{Sr}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	$\text{Sr}/\text{Si}/\text{Eu} = 1.97/5/0.03$	2段階 800~1000°C×3h、 1250~1350°C×5h	NH_3	BNるつぼ	4.47	ピンク
実施例9		$\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}$	$\text{Sr}/\text{Ca}/\text{Si}/\text{Eu} = 1.26/0.54/5/0.2$	2段階 800~1000°C×3h、 1250~1350°C×5h	NH_3	BNるつぼ	8.8	濃橙色
								赤橙色

【表 8】

	発光特性 (460nm)					温度特性
	色調 X	色調 y	輝度 (%)	エネルギー効率 (%)	量子効率 (%)	200℃
実施例8	0.625	0.373	58.4	62.4	62.9	87.7
実施例9	0.663	0.336	35.5	81.3	86.7	92.3

実施例 9 は蛍光体 $\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ である。実施例 9 は、実施例 8 と同様の焼成条件で焼成を行った。図 10 は、実施例 9 を、 $E_x = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 10 から明らかなように、 $E_x = 460\text{nm}$ の発光スペクトルの光を照射したところ、II 価の Sr を単独で用いたときよりも、Sr と Ca を組み合わせたときの方が、長波長側にシフトした。発光スペクトルのピーク波長は 655nm である。これにより、青色発光素子と実施例 9 の蛍光体とを組み合わせると赤みを帯びた白色に発光する蛍光体を得ることができる。また、実施例 9 の蛍光体 $\text{Sr}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の量子効率 は 86.7% と、良好である。

【0057】

<他の実施例>

窒化物蛍光体の種々の実施例を示す。本発明に係る窒化物蛍光体は $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}:Z$ で表される窒化物蛍光体である。該窒化物蛍光体の基本構成元素である、L は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する II 価の元素であり、M は、C、Si、Ge、Sn からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する IV 価の元素であり、Z は、賦活剤である。賦活剤 Z は、Eu が好ましいが、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Sm、Pr、Tm、Ho、Er など也可以使用することができる。

【0058】

窒化物蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{MgSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{SrGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{MgGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Mg}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Tb}$ 、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Ce}$ などが製造できる。但し、本発明は、この窒化物蛍光体に限定されるものでない。

【0059】

<発光装置 1>

図 11 は、本発明に係る発光装置 1 を示す図である。

LED チップは、発光層として発光ピークが青色領域にある 460nm の InGaIn 系半導体層を有する半導体発光素子 1 を用いる。半導体発光素子 1 には、p 型半導体層と n 型半導体層とが形成されており（図示しない）、p 型半導体層と n 型半導体層には、リード電極 2 へ連結される導電性ワイヤ 4 が形成されている。リード電極 2 の外周を覆うように絶縁封止材 3 が形成され、短絡を防止している。半導体発光素子 1 の上方には、パッケージ 5 の上部にあるリッド 6 から延びる透光性の窓部 7 が設けられている。透光性の窓部 7 の内面には、本発明に係る窒化物蛍光体 8 がほぼ全面に塗布されている。

半導体発光素子 1 で青色に発光した光は、反射板で反射した間接的な光と半導体発光素子 1 から直接射出された光とが、本発明の窒化物蛍光体 8 に照射され、吸収して、黄色から赤色に発光し白色に発光する発光装置となる。本発明の窒化物蛍光体 8 に、緑色系発光蛍光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、(Mg、Ca、Sr、Ba のうち少なくとも 1 以上) $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、青色系発光蛍光体 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、(SrCaBa

)₅ (PO₄)₃ Cl : Eu、(BaCa)₅ (PO₄)₃ Cl : Eu、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上)₂ B₅ O₉ Cl : Eu、Mn、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上) (PO₄)₆ Cl₂ : Eu、Mn、赤色系発光蛍光体 Y₂ O₂ S : Eu、La₂ O₂ S : Eu、Y₂ O₃ : Eu、Ga₂ O₂ S : Euなどをドーピングすることにより、所望の発光スペクトルを得ることができる。

以上のようにして形成された発光ダイオードを用いて白色LEDランプを形成すると、歩留まりは99%である。このように、本発明である発光ダイオードを使用することで、量産性良く発光装置を生産でき、信頼性が高く且つ色調ムラの少ない発光装置を提供することができる。

【0060】

<発光装置2>

図12は、本発明に係る発光装置2を示す図である。図13は、本発明に係る発光装置2の発光スペクトルを示す図である。図14は、本発明に係る発光装置2の色度座標を示す図である。

発光装置2は、サファイア基板11の上部に積層された半導体層12と、半導体層12に形成された電極から延びるワイヤで導電接続されたリードフレームと、サファイア基板11と半導体層12とから構成される半導体発光素子の外周を覆うように設けられた本発明に係る窒化物蛍光体14と、窒化物蛍光体14及びリードフレーム13の外周面を覆うエポキシ樹脂15と、から構成されている。

【0061】

サファイア基板11上にダブルヘテロ構造の窒化物半導体層12が形成され、その窒化物半導体層12の同一平面側に正電極と負電極とが形成された350μm角の半導体発光素子を多数用意する。半導体層12には、発光層が設けられており、この発光層から出力される発光ピークは、青色領域にある460nmの発光スペクトルを有する。このサファイア基板11と半導体層12とから構成される半導体発光素子は、公知の半導体発光素子を用いることもできるが、GaN組成の半導体発光素子を用いることが好ましい。

次に、この半導体発光素子をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13にフェイスアップしてダイボンダする。ダイボンダ後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、半導体発光素子の負電極をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンダし、正電極をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンダする。

次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に窒化物蛍光体14を注入する。

窒化物蛍光体14注入後、予めエポキシ樹脂15が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図12に示すような砲弾型のLEDとする。

発光装置2の窒化物蛍光体14は、本発明に係る窒化物蛍光体8aを使用する。半導体層12に電流を流すと、460nmにピーク波長を持つ発光スペクトルを有する青色LEDが発光し、この光を、半導体層12を覆う窒化物蛍光体8aが吸収して、黄色から赤色に発光発光する。これにより赤みを帯びた白色に発光する発光装置2を得ることができる。

表9及び表10は、本発明に係る発光装置2の発光特性を示す。図14、表9及び表10は、本発明に係る発光装置2の比較対象として、YAGの蛍光体を用いた発光装置の測定結果も併せて示す。

【0062】

【表9】

	電流 IF (mA)	電圧 VF (V)	放射分析 Radiometric (mW)	光度測定 Photometric (lm)	ピーク波長 Peak (nm)	半値幅 FWHM (nm)	視波長 Dominant (nm)
青色LED	20	4.05	14.78	0.955	464.02	19.35	468.05
青色LED+YAG	20	3.75	9.59	3.042	463.47	150.73	568.85
青色LED+YAG+ 窒化物蛍光体8a	20	3.80	5.84	1.890	596.00	196.36	582.75

【0063】

【表10】

	色調 x	色調 y	色温度 Tcp (K)	演色性 Ra	発光効率 (lm/W)
青色LED	0.134	0.057	0.00	0.00	11.79
青色LED+YAG	0.348	0.367	4938.93	78.27	40.56
青色LED+YAG+ 窒化物蛍光体8a	0.454	0.416	2827.96	74.58	24.87

【0064】

本発明に係る発光装置2の窒化物蛍光体8aは、実施例2の窒化物蛍光体と、樹脂と、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光物質（以下、YAGという。）とを混合したものを用いる。これらの重量比は、樹脂：YAG：実施例2の窒化物蛍光体＝25：6：3である。一方、青色半導体発光素子とYAGの蛍光体との組み合わせの発光装置の蛍光体は、樹脂：YAG＝25：6の重量比で混合している。本発明に係る発光装置2は、発光ピークが青色領域にある460nmのInGaN系半導体層を有する半導体発光素子1（以下、青色LEDという。）を用いる。青色LEDの発光スペクトルを、窒化物蛍光体8aが変換し、やや赤みを帯びた白色に発光する発光装置2を得ることができる。

【0065】

本発明に係る発光装置2と青色LEDとYAGの蛍光体とを用いた発光装置とを比較する。このYAGの蛍光体は、ピーク波長が463.47nmであるのに対し、窒化物蛍光体8aのピーク波長は596.00nmと異なる位置に発光スペクトルを有している。色度座標においても、YAGの蛍光体を用いた発光装置は、色調x＝0.348、色調y＝0.367で表され比較的青白く発光する白色である。一方、窒化物蛍光体8aを用いた発光装置2は、色調x＝0.454、色調y＝0.416で表される赤みを帯びた白色である。色温度は2827.96Kであり、電球色に近い発光特性を有している。また、演色性においても、窒化物蛍光体8aを用いた発光装置2は、YAGの蛍光体を用いた発光装置とほぼ同様な演色性を示している。さらに、本発明に係る発光装置2は24.87lm/Wという高い発光効率を有している。

このことから、電球色に近い発光装置を製造することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【0066】

【発明の効果】

本発明は、第1の発光スペクトルを有する光の一部を吸収して、第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する発光輝度の高い蛍光体の製造方法を提供すること、具体的には、光源に紫外から青色領域にピーク波長を持つ発光スペクトルを有する発光ダイオードを使用し、該発光ダイオードからの光を吸収して、黄色から赤色に発光する発光特性の優れた蛍光体の製造方法を提供することができる。また、歩留りが

高く、高輝度の発光特性を示す蛍光体の安定した製品の提供を図ること、及び、製造効率の良好な製造方法を提供することができる。さらに、青色発光ダイオードと該蛍光体とを組み合わせることで白色に発光する発光装置を提供することができる。このように、本発明は、従来解決されなかった課題を解決するものであり、極めて優れた技術的意義を有する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1 4】

